

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-059743

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

C08F 12/28

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2002-220225

(71)Applicant : OSAKA INDUSTRIAL PROMOTION
ORGANIZATION

(22)Date of filing : 29.07.2002

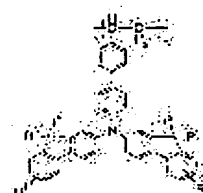
(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO
OKUMOTO KENJI
MUTAGUCHI DAISUKE

(54) POLYVINYL COMPOUND AND ORGANIC EL ELEMENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer compound excellent in heat resistance and suitable for use as, e.g. a material for an organic EL element.

SOLUTION: This polyvinyl compound is represented by general formula (1) [wherein R1 and R2 are each H, a halogen, an optionally halogen-substituted 1-6C linear or branched alkyl group, a 1-6C linear or branched alkoxy group, an amino group, a 1-6C linear or branched alkylamino group, a dialkylamino group (provided that the alkyl groups may be the same or different and are each a 1-6C linear or branched alkyl group), a 1-6C linear or branched alkanoyl group, a cyano group, or a nitro group; R3 to R6 are each H, a halogen, a 1-6C linear or branched alkyl group, or a 1-6C linear or branched alkoxy group; and n is a positive integer]. This EL element contains at least one of the polyvinyl compounds, has high heat resistance and can be stably driven even at about 150°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

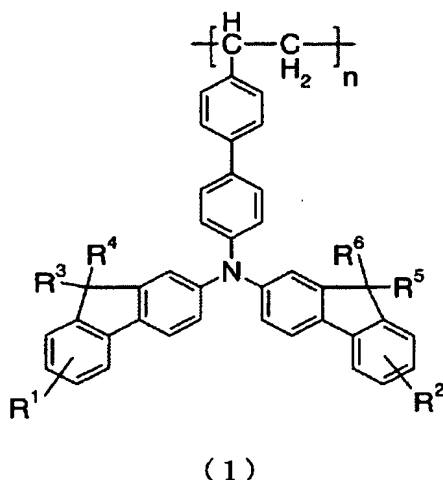
 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The polyvinyl compound expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



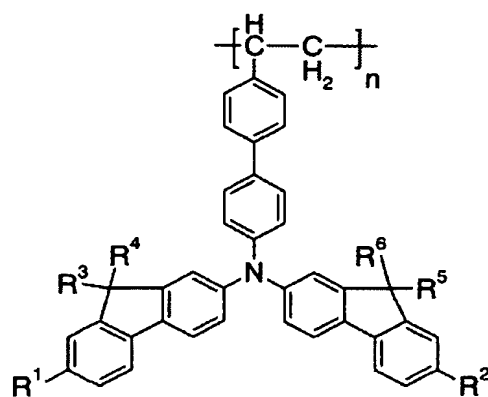
However, inside of a formula,

Whether R1 and R2 are the same respectively Or a difference, hydrogen, a halogen, The straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 by which halogenation was carried out to arbitration, The straight chain or branching alkylamino radical of the straight chain of carbon numbers 1-6 or a branching alkoxy group, the amino group, and carbon numbers 1-6, They are the straight chain of a dialkylamino radical (however, even if said alkyl group is the straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 and is the same, they may differ), and carbon numbers 1-6 or a branching alkanoyl radical, a cyano group, or a nitro group, or [that R3-R6 are the same respectively] -- or -- differing -- the straight chain of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6, or a branching alkoxy group -- it is
n is a positive integer.

[Claim 2]

The polyvinyl compound according to claim 1 expressed with the following general formula (2).

[Formula 2]



(2)

However, inside of a formula,

or [that R1-R6 are the same respectively] -- or -- differing -- the straight chain of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6, or a branching alkoxy group -- it is

n is a positive integer.

[Claim 3]

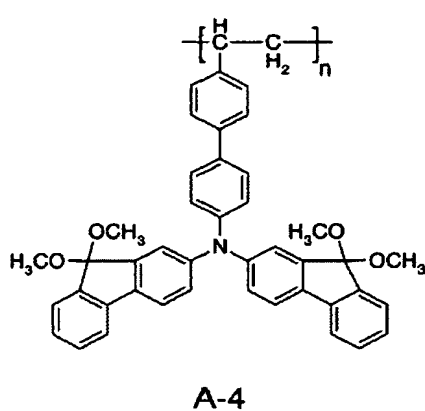
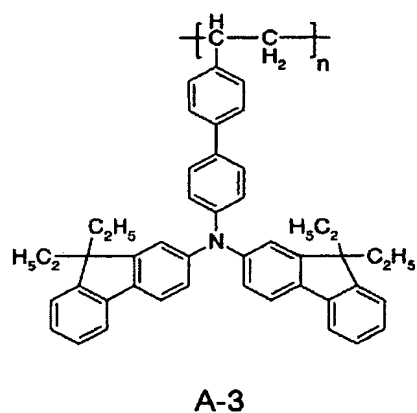
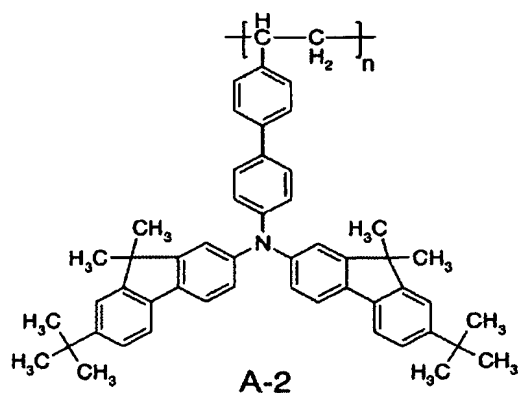
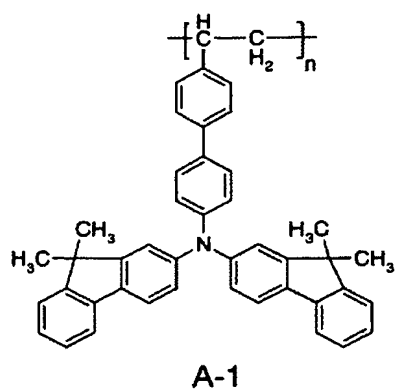
R1-R6 are hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, a sec-propyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, a methoxy group, or an ethoxy radical, respectively,

A polyvinyl compound according to claim 1 or 2.

[Claim 4]

The polyvinyl compound according to claim 1 expressed with either of A-4 from the following type A-1.

[Formula 3]



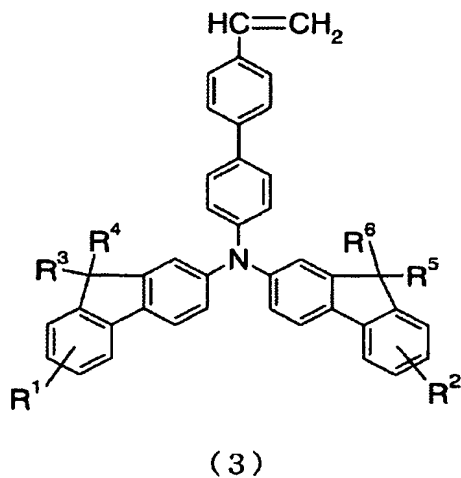
[Claim 5]

A polyvinyl compound given in either of claims 1-4 whose glass transition temperature is 200 degrees C or more.

[Claim 6]

The vinyl compound expressed with the following general formula (3).

[Formula 4]



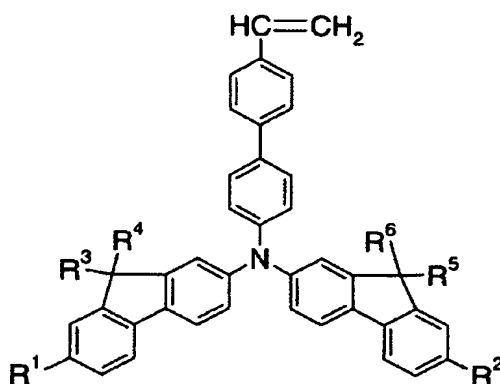
However, inside of a formula,

Whether R1 and R2 are the same respectively Or a difference, hydrogen, a halogen, The straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 by which halogenation was carried out to arbitration, The straight chain or branching alkylamino radical of the straight chain of carbon numbers 1-6 or a branching alkoxy group, the amino group, and carbon numbers 1-6, They are the straight chain of a dialkylamino radical (however, even if said alkyl group is the straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 and is the same, they may differ), and carbon numbers 1-6 or a branching alkanoyl radical, a cyano group, or a nitro group, or [that R3-R6 are the same respectively] -- or it differs and is the straight chain or branching alkoxy group of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6.

[Claim 7]

The vinyl compound according to claim 6 expressed with the following general formula (4).

[Formula 5]



(4)

However, inside of a formula,

or [that R1-R6 are the same respectively] -- or it differs and is the straight chain or branching alkoxy group of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6.

[Claim 8]

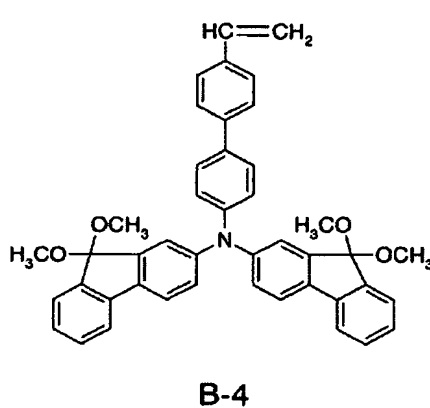
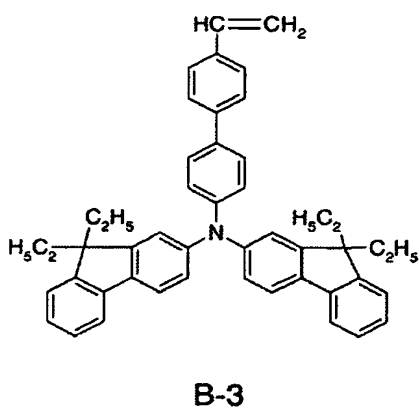
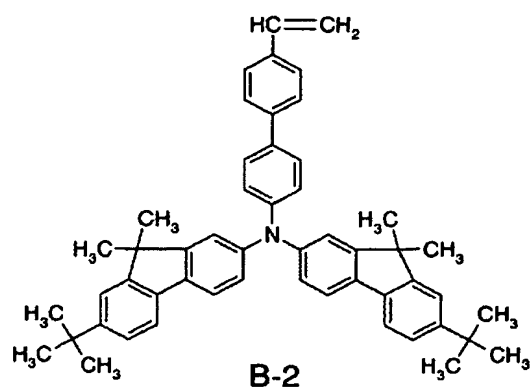
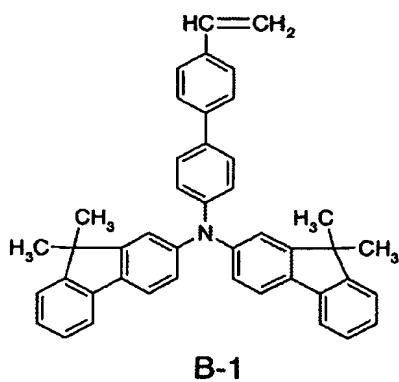
R1-R6 are hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, a sec-propyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, a methoxy group, or an ethoxy radical, respectively,

A vinyl compound according to claim 6 or 7.

[Claim 9]

The vinyl compound according to claim 6 expressed with either of B-4 from the following type B-1.

[Formula 6]



[Claim 10]

The electroluminescence (EL) component which contains at least one kind of polyvinyl compound of a publication in either of claims 1-5.

[Claim 11]

The EL element according to claim 10 whose polyvinyl compound is the electron hole transportation matter.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the organic electroluminescent element which used a polyvinyl compound and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]

An electroluminescent element (it may be hereafter called a "EL element") is a component it is expected that the application to various applications, such as a display, and interior lighting, the laser light source, is. Although both mineral matter and an organic substance are examined as a charge of EL element material, development of the organic EL device using an organic substance is performed especially actively in recent years. It is thought that an organic substance can discover the physical properties and function which an EL element needs by the suitable molecular design since various chemical modification is possible compared with mineral matter.

[0003]

Since a lot of heat occurs at the time of a drive, high thermal resistance is required for an EL element. Especially when using an EL element in the environment which may serve as elevated temperatures, such as a mounted display, thermal resistance serves as an important element. Moreover, since it is predicted that still a lot of Joule's heat occurs when applying an EL element to interior lighting or the laser light source, higher thermal resistance is required. Thus, the heat-resistant improvement in an EL element is industrially important.

[0004]

Generally the organic material used for an organic EL device is used as an organic thin film of an amorphous vitreous state for the reason said that fabrication is easy. Therefore, in order to produce the organic EL device which has high thermal resistance, it is required for an organic material to have a high glass transition temperature.

[0005]

Although some polymeric materials which form amorphous glass until now are reported as a charge of organic EL device material, there is that [no] to which glass transition temperature exceeds 150 degrees C, and it can hardly be said to be having still sufficient thermal resistance.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

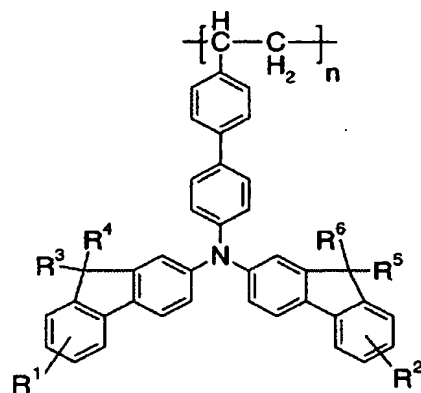
Therefore, the purpose of this invention is offering the high molecular compound which was excellent in thermal resistance and fitted the use to the charge of organic EL device material etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve said technical problem, the compound of this invention is a polyvinyl compound expressed with the following general formula (1).

[Formula 7]



(1)

However, inside of a formula,

Whether R₁ and R₂ are the same respectively Or a difference, hydrogen, a halogen, The straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 by which halogenation was carried out to arbitration, The straight chain or branching alkylamino radical of the straight chain of carbon numbers 1-6 or a branching alkoxy group, the amino group, and carbon numbers 1-6, They are the straight chain of a dialkylamino radical (however, even if said alkyl group is the straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 and is the same, they may differ), and carbon numbers 1-6 or a branching alkanoyl radical, a cyano group, or a nitro group, or [that R₃-R₆ are the same respectively] -- or -- differing -- the straight chain of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6, or a branching alkoxy group -- it is

n is a positive integer.

[0008]

Moreover, the EL element of this invention is an EL element containing at least one kind of polyvinyl compound expressed with said general formula (1).

[0009]

[Embodiment of the Invention]

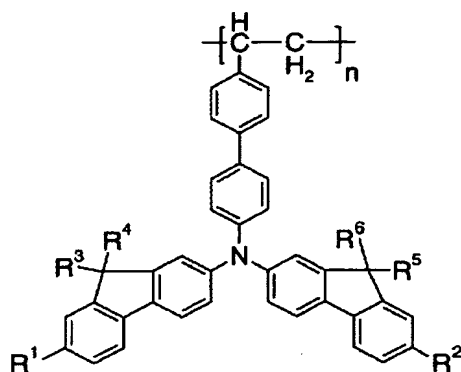
Next, the operation gestalt of this invention is explained.

[0010]

(Polyvinyl compound)

As for the polyvinyl compound of this invention, being expressed with the following general formula (2) is desirable.

[Formula 8]



(2)

However, inside of a formula,

or [that R1-R6 are the same respectively] -- or -- differing -- the straight chain of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6, or a branching alkoxy group -- it is

n is a positive integer.

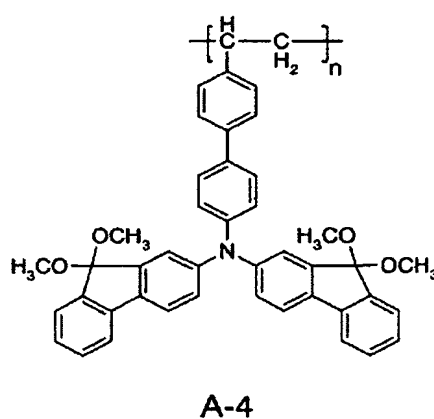
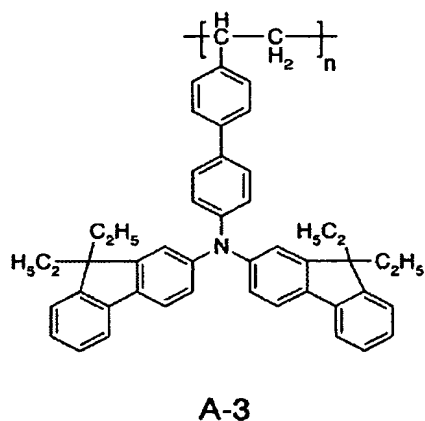
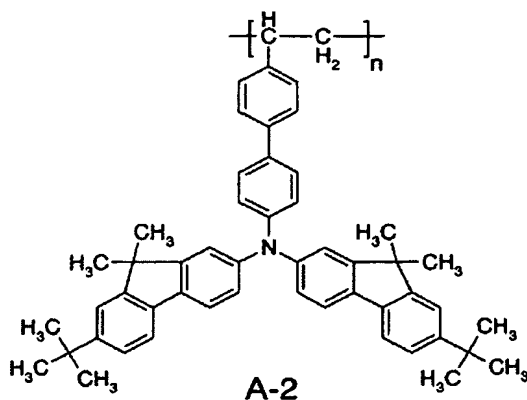
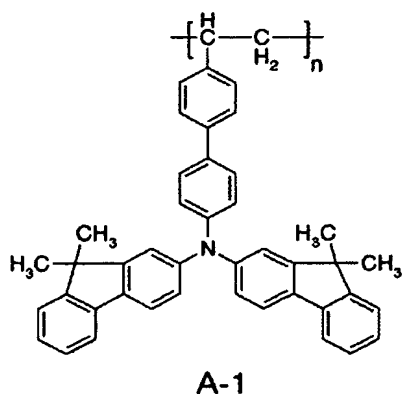
[0011]

In said general formula (1) and (2), it is more desirable that R1-R6 are hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, a sec-propyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, a methoxy group, or an ethoxy radical, respectively.

[0012]

The polyvinyl compound of this invention has especially the desirable thing expressed with either of A-4 from the following type A-1. in addition -- although especially the polymerization degree n of the polyvinyl compound of this invention is not limited -- 10-5000 -- desirable -- 20-2000 -- it is 100-1000 especially preferably.

[Formula 9]



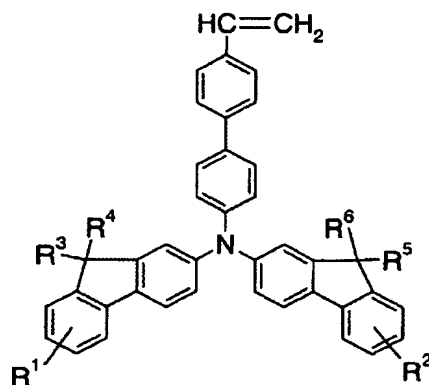
[0013]

Moreover, when using for an EL element, as for especially the polyvinyl compound of this invention, it is desirable that glass transition temperature is 200 degrees C or more. Although especially the upper limit of glass transition temperature is not limited, it is 400 degrees C or less, for example.

[0014]

Although especially the manufacture approach of the polyvinyl compound of this invention is not limited, it is desirable to compound from the vinyl compound expressed with the following general formula (3) for example. This vinyl compound is a new molecular entity concerning this invention persons' invention.

[Formula 10]



(3)

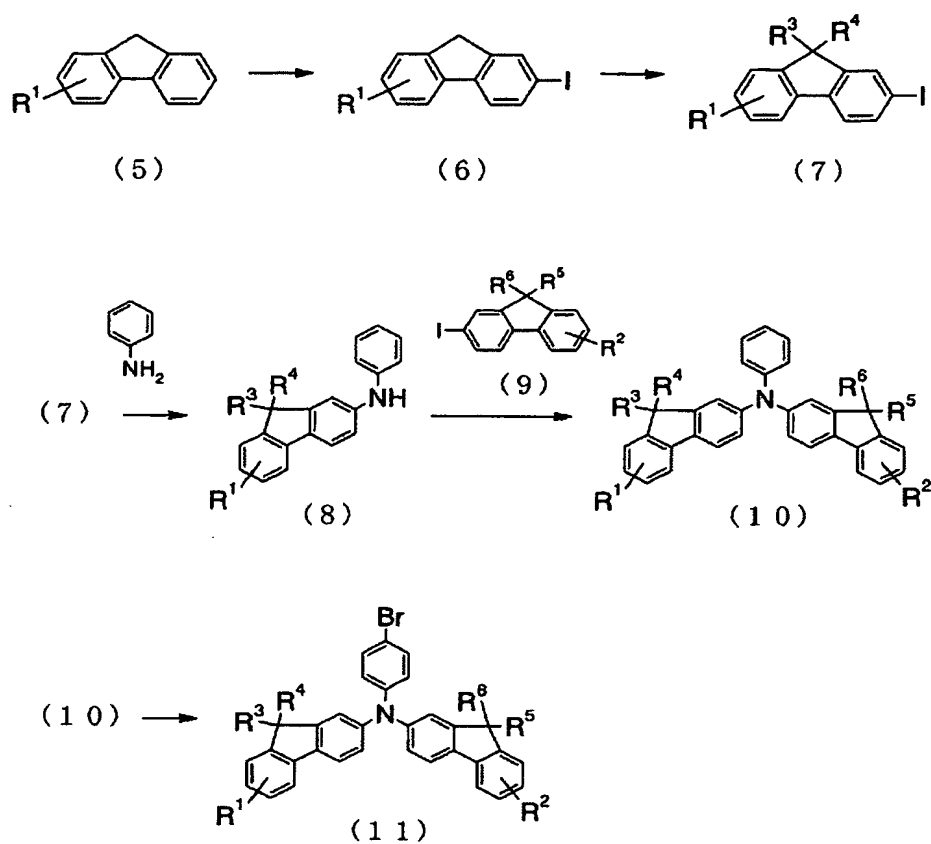
However, inside of a formula,

Whether R1 and R2 are the same respectively Or a difference, hydrogen, a halogen, The straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 by which halogenation was carried out to arbitration, The straight chain or branching alkylamino radical of the straight chain of carbon numbers 1-6 or a branching alkoxy group, the amino group, and carbon numbers 1-6, They are the straight chain of a dialkylamino radical (however, even if said alkyl group is the straight chain or branching alkyl group of carbon numbers 1-6 and is the same, they may differ), and carbon numbers 1-6 or a branching alkanoyl radical, a cyano group, or a nitro group, or [that R3-R6 are the same respectively] -- or it differs and is the straight chain or branching alkoxy group of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6.

[0015]

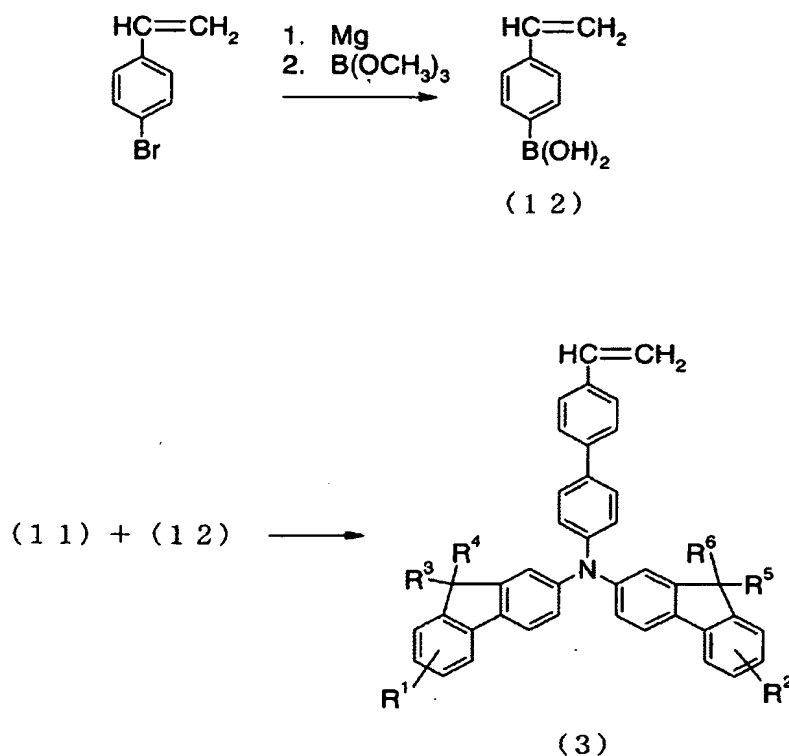
The polyvinyl compound of this invention expressed with said general formula (1) is the following, and can be made and compounded. That is, the vinyl compound expressed with said general formula (3) is first compounded according to the following schemes 1 and 2.

[Formula 11]



スキーム 1

[Formula 12]



スキーム 2

[0016]

Hereafter, the above-mentioned schemes 1 and 2 are explained. First, the fluorene derivative expressed with said general formula (5) is prepared. R₁ is as having defined by said formula (1) among a formula. Next, iodination of this is carried out and 2-iodine fluorene derivative expressed with a general formula (6) is obtained. Although especially the approach of iodination is not limited, it can be performed under existence of iodine, alt.periodic acid, and a sulfuric acid and, for example in an acetic-acid solvent.

[0017]

Next, sequential installation of the substituents R₃ and R₄ is carried out, and it considers as a compound (7) at the 9th place of 2-iodine fluorene derivative (6). R₃ and R₄ are as having defined by said formula (1). Although especially the introductory approach of R₃ and R₄ is not limited but a well-known approach can be used, in the case of an alkyl group, the iodation alkyl which the hydrogen of the 9th place is desorbed with butyl lithium, and is made to generate a carbanion, next corresponds can be added and introduced. In the case of an alkoxy group, the approach usually used for alkoxy ** of the benzylic position, for example, an approach to carry out the after alcoholysis reaction of the halogenation etc., can be used. Moreover, when R₃ and R₄ are substituents of the same kind, it can introduce by the single step.

[0018]

And the coupling reaction of a compound (7) and the aniline is carried out, and the amine expressed with a general formula (8) is obtained. Although especially the approach of this coupling reaction is not limited but can use a well-known approach, as it is the following, it can be performed, for example. That is, first, 2-iodine fluorene derivative of a formula (7) and an aniline, the catalyst of potassium carbonate, ****, and 18-crown-6 grade, and solvents, such as a mesitylene, are mixed, and heating stirring is carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind. Although reaction temperature and especially reaction time are not limited, for example, it is made to react at 170 degrees C for 10 hours. And after distilling off a solvent, residue is refined and

recrystallized with a silica gel column chromatography, and the amine of a formula (8) is obtained.

[0019]

Furthermore, once again, by the same approach, the coupling reaction of the 2-iodine fluorene derivative (9) is carried out to an amine (8), and N and N-screw (2-fluorenyl) aniline derivative (10) is obtained. In a compound (9), R₂, R₅, and R₆ are as having defined by said formula (1), and they can be obtained by the same approach as a compound (7). Moreover, when (9) is expressed in the same chemical formula as a compound (7), a compound (10) can be obtained by the single step coupling reaction with an aniline.

[0020]

And a compound (10) is BUROMO-ized and an N and N-screw (2-fluorenyl)-4-BUROMO aniline is obtained. Especially the approach of BUROMO-izing is not limited but can use a well-known approach.

[0021]

Furthermore, 4-bromostyrene is Grignard-ized, trimethyl borate is added, and 4-(dihydroKISHIBORO) styrene (12) is obtained. And coupling of (12) is carried out to a compound (11) with the so-called Suzuki coupling process, and the target vinyl compound (3) is obtained.

[0022]

And the polymerization of the vinyl compound (3) is carried out, and a polyvinyl compound (1) is obtained. Although not limited, as especially a polymerization method is the following, for example, it can be performed. That is, first, the benzene solution of a vinyl compound (3) is prepared and radical initiators, such as 2 and 2'-azobisisobutyronitril, are added to this. Next, after deaerating this and carrying out heating shake at 40-70 degrees C for 10 to 50 hours, the polyvinyl compound which refines by the reprecipitating method using a tetrahydrofuran/methanol, and is expressed with a general formula (1) is obtained.

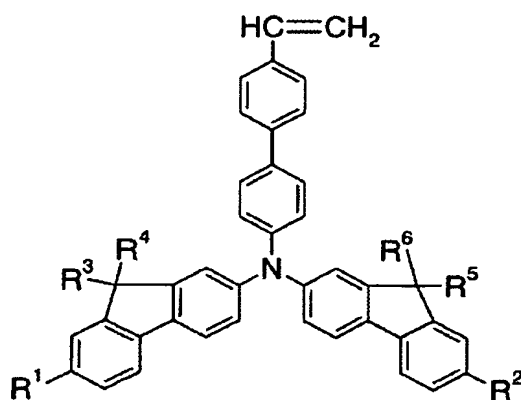
[0023]

Although the vinyl compound and polyvinyl compound of this invention can be manufactured as mentioned above, it is not limited to this approach but can also manufacture by other approaches.

[0024]

In addition, the polyvinyl compound which being expressed with the following general formula (4) is desirable as for the vinyl compound of this invention, it makes this a raw material, and is expressed with said general formula (2) is compoundable.

[Formula 13]



(4)

However, inside of a formula,

or [that R₁-R₆ are the same respectively] -- or it differs and is the straight chain or branching alkoxy group of the straight chain of hydrogen, a halogen, and carbon numbers 1-6, a branching alkyl group, or carbon numbers 1-6.

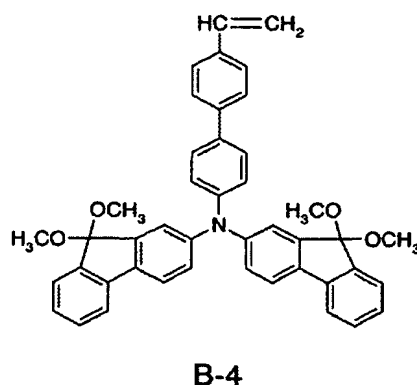
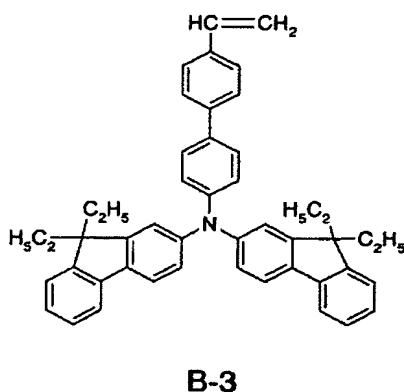
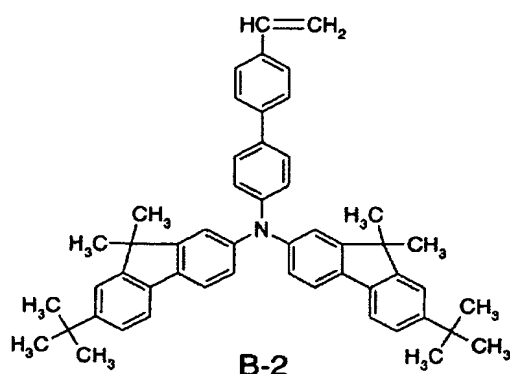
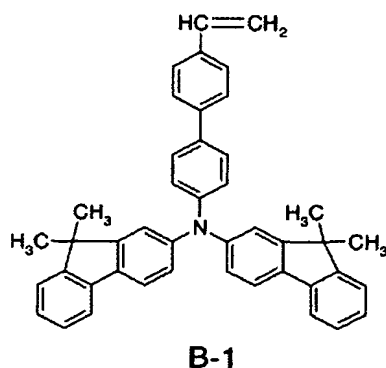
[0025]

In said general formula (3) and (4), it is more desirable that R1-R6 are hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, a sec-propyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, a methoxy group, or an ethoxy radical, respectively.

[0026]

The polyvinyl compound which the vinyl compound of this invention has especially the desirable thing expressed with either of B-4 from the following type B-1, makes these a raw material, and is expressed with either of A-4 from said formula A-1 is compoundable.

[Formula 14]



[0027]

(EL element)

Next, the organic EL device using the polyvinyl compound of this invention is explained.

[0028]

Although especially the gestalt of the EL element of this invention is not limited, the gestalt shown in each drawing of drawing 1 - drawing 5 , for example is possible.

[0029]

An example of the EL element of this invention is shown in drawing 1 . As for this EL element 10, the laminating of an anode plate 2, a luminous layer 4, and the cathode 3 is carried out in this sequence on the glass substrate 1 as illustration. Lead wire 9 is connected to an anode plate 2 and cathode 3, respectively, and the other end of lead wire 9 is connected to the power source (not shown).

[0030]

An example of others of the EL element of this invention is shown in drawing 2 . As for EL element 10, the laminating of an anode plate 2, the hole-injection layer 5, a luminous layer 4, and the cathode 3 is carried out in this sequence on the glass substrate 1 as illustration. It is the same as that of the EL element of drawing 1 except

it.

[0031]

Other examples are shown in the pan of the EL element of this invention at drawing 3 . As for EL element 10, the laminating of an anode plate 2, the hole-injection layer 5, the electron hole transportation layer 6, a luminous layer 4, and the cathode 3 is carried out in this sequence on the glass substrate 1 as illustration. It is the same as that of the EL element of drawing 1 except it.

[0032]

Other examples are shown in the pan of the EL element of this invention at drawing 4 . As for EL element 10, the laminating of an anode plate 2, the hole-injection layer 5, the electron hole transportation layer 6, a luminous layer 4, the electronic transportation layer 7, and the cathode 3 is carried out in this sequence on the glass substrate 1 as illustration. It is the same as that of the EL element of drawing 1 except it.

[0033]

Other examples are shown in the pan of the EL element of this invention at drawing 5 . As for EL element 10, the laminating of an anode plate 2, the hole-injection layer 5, a luminous layer 4, the electron hole blocking layer 8, the electronic transportation layer 7, and the cathode 3 is carried out in this sequence on the glass substrate 1 as illustration. It is the same as that of the EL element of drawing 1 except it.

[0034]

In each above-mentioned EL element, although especially the anode plate 2 is not limited, an ITO electrode etc. is desirable, for example. Although especially the cathode 3 is not limited, either, a magnesium-silver alloy electrode, an aluminum electrode, a calcium electrode, a lithium / aluminum laminating electrode, or lithium fluoride / aluminum laminating electrode is desirable, for example.

[0035]

Each above-mentioned EL element contains the polyvinyl compound of this invention further at least among each class inserted into an anode plate 2 and cathode 3. Although said each class may consist of only polyvinyl compounds of this invention, it may contain the other matter suitably. Moreover, the layer which consisted of only matter other than the polyvinyl compound of this invention may exist.

[0036]

Although especially the application in the EL element of the polyvinyl compound of this invention is not limited, since it excels in electron hole transportation ability, it is desirable to use it as electron hole transportation matter. In addition to this, the polyvinyl compound of this invention is excellent also in a luminescence property. As for the EL element of this invention, it is desirable that said polyvinyl compound is contained in at least one of a hole-injection layer, an electron hole transportation layer, and electron hole transportability luminous layers, and especially its thing included in an electron hole transportation layer is desirable.

[0037]

As desirable matter, there is the following matter among the matter contained in said each class, for example except the polyvinyl compound of this invention. In addition, all the scientific reference indicated below is reference concerning this invention persons' invention.

[0038]

one desirable as an electronic transportation ingredient or an electronic transportability luminescent material -- for example

Tris (8-quinolinolato) aluminum (hereafter, it may omit and referred to as "Alq3"),

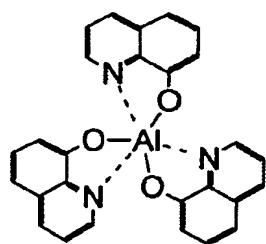
1, 3, and 5-tris (4-tertiary buthylphenyl - 1, 3, 4-oxadiazolyl) benzene (hereafter, it may omit and referred to as "TPOB") [J.Lumin., 72-74, and 985. (1997)],

Compounds 1 and 3 and 5-tris [5-(JIMESHICHIRUBORIRU)-2-thienyl] benzene (hereafter, it may omit and may be called "TMB-TB") [Chem.Lett., 2001, and 614.],

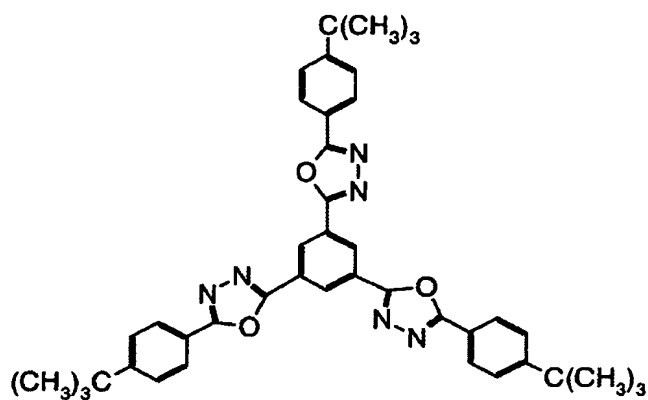
5, the 5'-screw (JIMESHICHIRUBORIRU) -2, 2'-bithiophene And 5, the 5"-screw (JIMESHICHIRUBORIRU) -2, 2':5', 2"-TACHIOFEN (Hereafter, it may omit and may be referred to as "BMB-2T") (Hereafter, it may omit and may be referred to as "BMB-3T") They are [J.Am.Chem.Soc., 120, 9714. (1999), etc.]. The structure expression of each above-mentioned compound is shown below.

[0039]

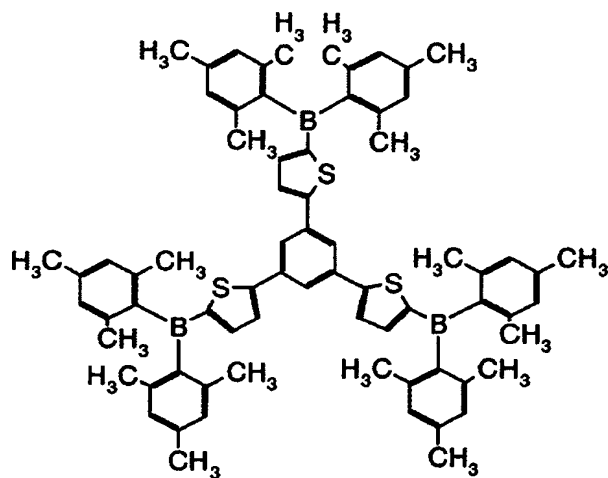
[Formula 15]

**Alq3**

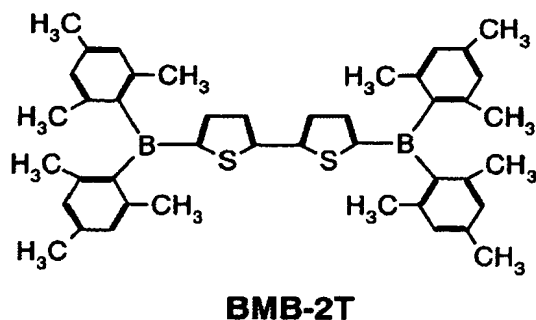
[Formula 16]

**TPOB**

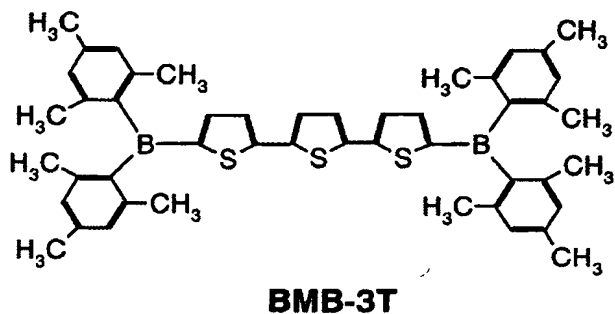
[Formula 17]

**TMB-TB**

[Formula 18]



[Formula 19]



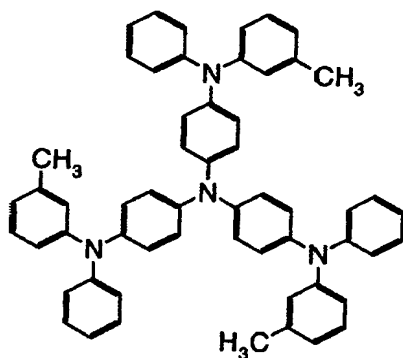
[0040]

as a hole-injection ingredient -- for example, a thoria reel amine derivative -- desirable -- more -- desirable 4, 4', and 4'' - tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine (hereafter, it may omit and may be called "m-MTDATA") [Chem.Lett., 1989, and 1145.], 4, 4', and a 4'' - tris (1-naphthyl phenylamino) triphenylamine (hereafter, it may omit and referred to as "1-TNATA") and 4, 4', 4''-tris (2-naphthyl phenylamino) triphenylamine (hereafter, it may omit and referred to as "2-TNATA") [J.Lumin., 72-74, and 985. (1997)], 4, 4', and 4'' - tris [biphenyl-2-IRU (phenyl) amino] triphenylamine (-- the following -- omitting -- "-- o-PTDATA -- " -- calling -- things -- it is --) -- four -- four -- ' -- four -- " - tris -- [-- a biphenyl - three - IRU (phenyl) -- amino --] -- a triphenylamine -- (Hereafter, it may omit and may be called "m-PTDATA") and 4, 4',

and 4" - tris [biphenyl-4-IRU (3-methylphenyl) amino] triphenylamine [(Hereafter, it may omit and may be called "p-PMTDATA") Synth.Met., 111, and 387 (2000)],
4, 4', and 4" -- it is - tris [9 and 9-dimethyl-2-fluorenyl (phenyl) amino] triphenylamine (hereafter, it may omit and referred to as "TFATA") [Chem.Lett., 2000, and 1834.] etc. Below, the structure expression of each above-mentioned compound is shown.

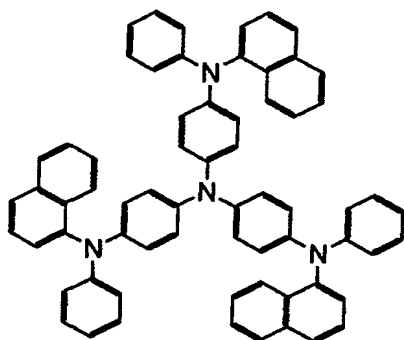
[0041]

[Formula 20]



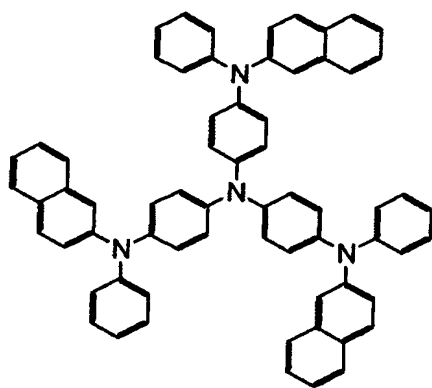
m-MTDATA

[Formula 21]

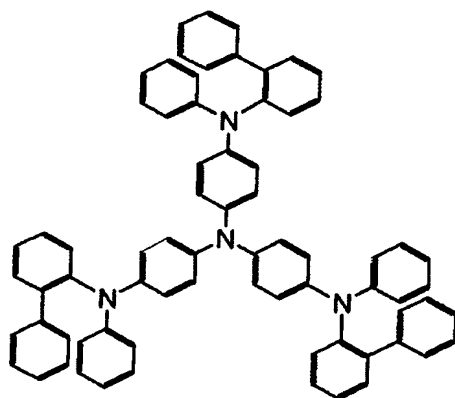


1-TNATA

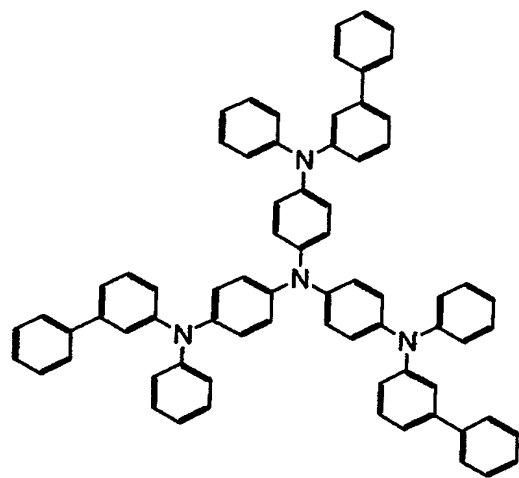
[Formula 22]

**2-TNATA**

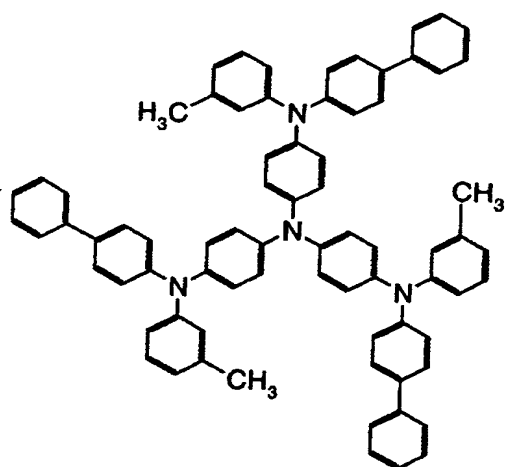
[Formula 23]

**o-PTDATA**

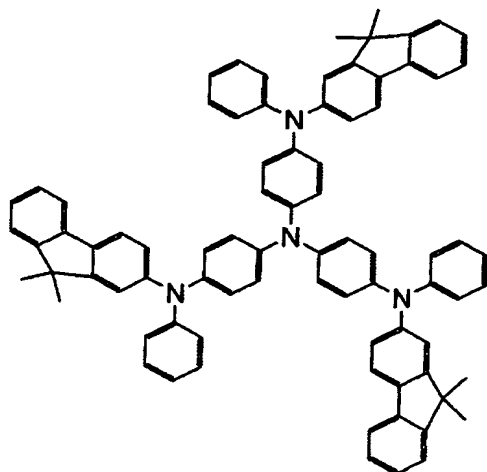
[Formula 24]

**m-PTDATA**

[Formula 25]

**p-PMTDATA**

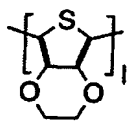
[Formula 26]

**TFATA**

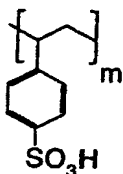
[0042]

Moreover, what doped chemically compound Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene) expressed with the following general formula (13) in addition to the above by the compound polystyrene sulfonate expressed with the following general formula (14) can be preferably used as a hole-injection ingredient. This doping object is marketed from Bayer as water / a methanol solution (quotient lot number number-AI 4083).

[Formula 27]



(1 3)



(1 4)

(l、mは正の整数である。)

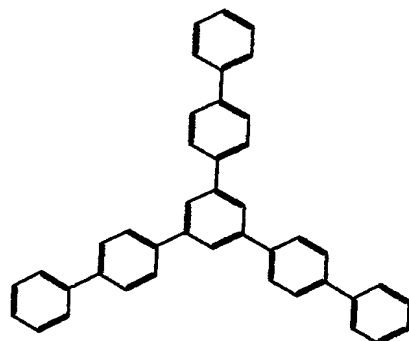
[0043]

As a hole blocking ingredient (electron hole inhibition ingredient) A triphenyl benzene derivative is desirable. More preferably For example, 1, 3, 5-tris (4-biphenyl) benzene (Hereafter, it may omit and may be referred to as TBB), 1 and 3, 5-tris (4-fluoro biphenyl-4'-IRU) benzene (Hereafter, it may omit and may be called F-TBB),

1 and 3, 5-tris (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU) benzene And 1, 3, and 5-tris [4-(9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU) phenyl] benzene (Hereafter, it may omit and may be referred to as TFB) (Hereafter) It omits. [Yasuhiko which may be called TFPB They are Shirota, Motoi Kinoshita, Kenji Okumoto, SPIE-Int.Soc.Opt.Eng., 4464 (2002) pp.203-210, 2002.], etc. (in addition about F-TBB). it is indicated by Kenji Okumoto and Yasuhiko Shirota, Appl.Phys.Lett., and 79 (2001) pp.1231-1233. . Below, the structure expression of each above-mentioned compound is shown.

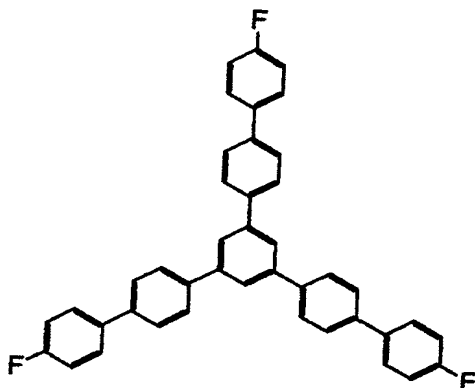
[0044]

[Formula 28]



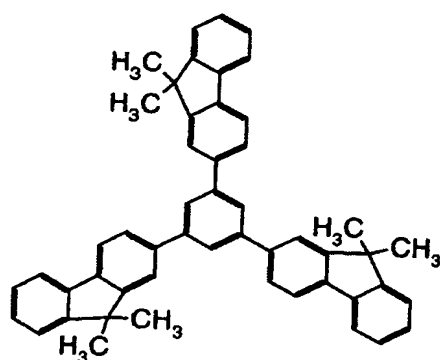
TBB

[Formula 29]

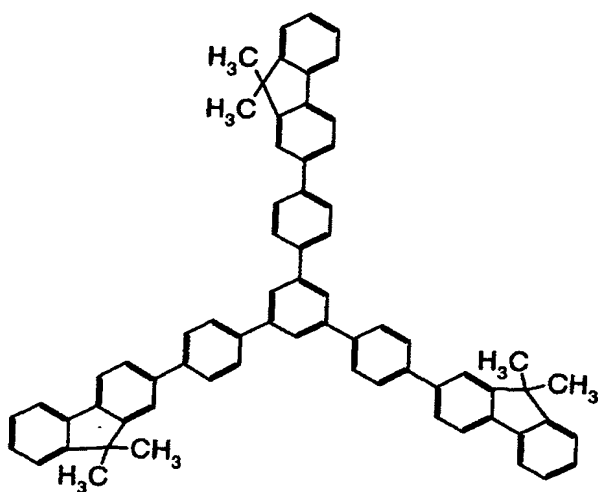


F-TBB

[Formula 30]

**TFB**

[Formula 31]

**TFPB**

[0045]

Moreover, the EL element of this invention may contain luminescent dopant coloring matter, and the polyvinyl compound of this invention can also be used as a host layer of said luminescent dopant coloring matter. Although said especially luminescent dopant coloring matter is not limited, dimethyl Quinacridone, diethyl Quinacridone, rubrene, perylene, and coumarin-6 grade are desirable, for example.

[0046]

Especially the manufacture approach of the EL element of each of said drawing is not limited, but on a glass substrate 1, the laminating of each component can be carried out to sequence by the well-known approach, and it can manufacture it. Although especially the laminating approach is not limited, the approach of cooling coating (spin coat method) by vacuum evaporation technique and the spin cast method, the solvent cast method, or a melting condition to a luminous layer 4, the hole-injection layer 5, the electron hole transportation layer 6, the electronic transportation layer 7, and the electron hole blocking layer 8, for example etc. is desirable. Especially the polyvinyl compound of this invention can form homogeneity and transparent amorphous glass easily by the spin coat method and the solvent cast method. Especially the laminating approach of an anode

plate 2 and cathode 3 is not limited, either, but a well-known approach can be used.

[0047]

Especially the operation of the EL element of each of said drawing is not limited, either, but it can be used for well-known applications, such as an object for a display. Moreover, since it has the thermal resistance in which the EL element of this invention was excellent as aforementioned besides it, the application to various applications is expectable.

[0048]

[Example]

Next, the example of this invention is explained.

[0049]

(Measuring method)

The nuclear-magnetic-resonance (NMR) spectrum was measured using trade name Inova-750 (at the time of ^1H measurement Varian, 750MHz). The chemical shift is expressed with part per million (ppm). The tetramethylsilane (TMS) was used for 0 ppm of internal standards. The Hertz shows the coupling constant (J) and cable addresses s, d, t, q, m, and br express a singlet (singlet), the double line (doublet), a triplet (triplet), a quartet (quartet), the multiplet line (multiplet), and a double width line (broad), respectively. Mass analysis (MS) was performed by the MALDI-TOF/MS method using the trade name RP (Voyager). The molecular weight of a high molecular compound is GPC (a trade name M600 multi-solvent liquid-sending system (Waters) is used). three columns (trade name UltraStyragel 100A (Waters --)) particle diameter [] -- 7.8x300 mm and trade name UltraStyragel 500A 7 micrometers and column size (Waters --) Particle diameter 7 micrometers, column size 7.8x300 mm and trade name UltraStyragel 103A (Waters, particle diameter 7 micrometers, column size 7.8x300mm) were connected with the serial, and was measured. Elemental analysis was performed using trade name MT-5 (Yanamoto factory). Silica gel (trade name WAKOGERU C-300, Wako Pure Chem Industries) or an alumina (trade name Aluminium oxide 90 active BASIC (0.063-0.200) and Merck) was used for column-chromatography separation. all chemicals -- reagent class -- it is -- Tokyo -- formation -- it purchased from industrial incorporated company, Wako Pure Chem Industries, Nakarai Tesuku, Inc., Kanto chemistry incorporated company, and Aldrich. In addition, in the following data, all the melting points are non-correction value.

[0050]

(Composition)

By the approach shown below, the polyvinyl compound expressed with said formula A-1 was compounded.

[0051]

(a) Composition of 2-iodine -9 and 9-dimethyl fluorene

Fluorene 234 g (1.4 mol), iodine 172 g (0.67 mol), Alt.periodic acid 51 g (0.24 mol), sulfuric acid 18 ml Acetic acid It dissolves in 700 ml and is inert gas. (nitrogen gas) It stirred at the temperature of 80 degrees C among the ambient atmosphere for 4 hours. The solvent was removed by the decantation after reaction termination. Toluene extracted the resultant after that and the sodium hydrogensulfite washed 5%. It is a column chromatography about this. (expansion solvent: toluene bulking agent : Basic alumina) And recrystallization from toluene refined and 2-iodine fluorene was obtained. $M/e = 292 (M^+)$ were checked by mass analysis.

[0052]

Next, 2-iodine fluorene 280 g (0.95 mol) Tetrahydrofuran It is made to dissolve in 800 ml and is potassium tert-butoxide 112 g (1.0 mol). In addition, it stirred for 20 minutes at the temperature of 0 degree C. Then, methyl-iodide 142 g (1.0 mol) In addition, it stirred for 20 more minutes. It is potassium tert-butoxide 112 g (1.0 mol) once again continuously. In addition, it stirs for 20 minutes, and is methyl-iodide 142 g (1.0 mol). In addition, it stirred for 20 minutes. After the reaction, after carrying out reduced pressure distilling off of the tetrahydrofuran, it extracted with toluene. Vacuum distillation of the product is carried out and it is a silica gel column chromatography. (expansion solvent: hexane) It refines and is 174.9 g about 2-iodine -9 and 9-dimethyl fluorene. It obtained (yield 39 % from a fluorene). $M/e = 320 (M^+)$ were checked by mass analysis.

[0053]

(b) Composition of an N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU)-4-BUROMO aniline

The 2-iodine -9 and 9-dimethyl fluorene 50 g (160 mmol) which were obtained at said step (a), aniline 6.0 g (65 mmol), potassium carbonate 50 g (360 mmol), Copper 10 g (160mmol) and 18-crown-6 2 g (7.57 mmol) The

inside of a mesitylene, inert gas (nitrogen gas) It stirred at the temperature of 170 degrees C among the ambient atmosphere for 10 hours. After reaction termination, it extracted and rinsed with toluene and the solvent was distilled off after desiccation. A silica gel column chromatography (expansion solvent toluene:hexane = 1: 4) and the reprecipitation from a hexane refined the product, and N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU) aniline was obtained. The physical-properties value of this compound is shown below.

[0054]

MS:m/e = 477 (M+) The melting point 203 ** elemental-analysis . calculated value: C, 90.53; H, 6.54; N2.93. actual measurement: C, 90.38; H, 6.55; N 2.93. 1H NMR (750 MHz, THF-d8) delta(ppm) 7.74 (2H, d), 7.72 (2H, d), 7.49 (2H, d), 7.35-7.30 (6H, m), 7.27 (2H, t), 7.17 (2H, d), 7.07 (1H, t), 7.04 (2H, d), and 1.41 (12H, s)

[0055]

Furthermore, it is chloroform about obtained N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU) aniline. (50 ml) It is 1.12g (6.29 mmol) about N-BUROMO succinimid, melting and stirring. It was made to react at the temperature of 25 degrees C in addition for 1 hour. Water washed after reaction termination and the solvent was distilled off. It is a silica gel column chromatography about a resultant. (expansion solvent toluene) It reaches, recrystallization from a toluene hexane mixed solvent refines, and it is 3.2 g about an N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU)-4-BUROMO aniline. It obtained (yield 28 % from 2-iodine -9 and 9-dimethyl fluorene).

[0056]

(c) 4 - (dihydroKISHIBORO) Composition of styrene

4-bromostyrene 1.2 g (6.6 mmol) Magnesium 150mg (6.0 mmol) The inside of a tetrahydrofuran, inert gas (nitrogen gas) It stirred at the temperature of 25 degrees C among the ambient atmosphere for 1 hour, and the Grignard reagent was compounded. Next, it is 0.62g (6.0 mmol) of trimethyl borate to the solution of this Grignard reagent at the inside of a tetrahydrofuran, the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and -78 degrees C. It was dropped and stirred for 2 hours. By adding water after that and stirring for 1 hour, it is 4. - (dihydroKISHIBORO) Styrene was obtained.

[0057]

(d) 4-[screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU) amino]-4'-vinyl biphenyl (VFAB, formula (B-1)) Composition Said step (b) Obtained N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU)-4-BUROMO aniline 1.1 g (1.97 mmol) Said step (c) 4 obtained - (dihydroKISHIBORO) Styrene is dissolved in a tetrahydrofuran. palladium tetrakis (triphenyl phosphine) 0.064 g (0.04 mmol) and potassium carbonate 0.4 g -- it stirred at the temperature of 70 degrees C under existence (2.96 mmol) for 20 hours. Silica gel column chromatography after the ether's extracting this reaction solution and distilling off a solvent (expansion solvent toluene : hexane = 1: 3) 0.42 g Recrystallization from a hexane refined and the vinyl monomer VFAB was obtained (yield 37 % from an N and N-screw (9 and 9-dimethyl fluorene-2-IRU)-4-BUROMO aniline). The physical-properties value of this compound is shown below.

[0058]

MS : m/z = 579 (M+) 1H NMR (750MHz, THF-d8, ppm) delta 7.67-7.64 (4H, m), 7.62-7.56 (4H, m) and 7.47 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.32 (2H, d), and 7.27-7.25 (2H, m), 7.22-7.20 (4H, m), 7.08 (2H, dd), 6.74 (1H, dd), 5.78 (1H, d), 5.20 (1H, d), and 1.40 (12H, s)

[0059]

(e) Composition of A-1

First, 2 as the vinyl monomer VFAB (0.4 mol dm-3) compounded at said step, and a radical initiator and 2'-azobisisobutyronitril (0.01 mol dm-3) It melted with benzene. Next, this solution was deaerated, after carrying out heating shake at 65 degrees C for 35 hours, it refined by the reprecipitating method using a tetrahydrofuran/methanol, and the polyvinyl compound (formula (A-1)) made into the purpose was obtained. The physical-properties value of this compound is shown below.

[0060]

Number-average-molecular-weight Mn=42000, weight-average-molecular-weight Mw=163000, Mw / Mn=3.9 (polystyrene criterion); 1H NMR (750MHz, THF-d8, ppm) delta 7.35-6.90 (aromatic, 22H, m), 2.45 (2H, m), 2.30 (1H, m), and 1.18 (12H, s)

[0061]

Furthermore, the oxidation potential (Eox) to the glass transition temperature (Tg) and the Ag/Ag+ reference

electrode of this compound was measured. The result is shown in Table 1. Glass transition temperature was measured by the differential scanning calorimetry, and cyclic voltammetry determined oxidation potential.

[0062]

[Table 1]

化合物	T _g (°C)	E _{ox} (V vs Ag/Ag ⁺)
A-1	204	0.51

[0063]

Compound A -1 shows a high glass transition temperature exceeding 200 degrees C, and is suitable for the use to a heat-resistant large organic EL device as Table 1 shows. Moreover, compound A -1 shows low oxidation potential, and it turns out that it is suitable as an electron hole transportation layer of an organic EL device.

[0064]

(EL element)

Next, using the above-mentioned compound A -1, the EL element was produced and the engine performance was evaluated.

[0065]

[EL element 1]

The EL element which has the structure shown in drawing 4 with the following procedures was produced. That is, the base by which the anode plate 2 is formed with the ITO glass electrode on the glass substrate 1 was prepared first. Next, on the anode plate 2, the doping object of said Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene) and polystyrene sulfonate was made to deposit so that it may become 50nm (500Å) in thickness with a spin coat method, and the hole-injection layer 5 was formed. It was made for a part of hole-injection layer 5 to contact the front face of a glass substrate 1 at this time. And on the hole-injection layer 5, compound A -1 was made to deposit so that it may become 50nm (500Å) in thickness with a spin coat method, and the electron hole transportation layer 6 was formed. furthermore, the electron hole transportation layer 6 top -- N and N'-dimethyl Quinacridone -- 0.8wt(s)% -- the doped tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3) was made to deposit so that it may become 20nm (200Å) in thickness with a vacuum deposition method, and the luminous layer 4 was formed. Next, on the luminous layer 4, Alq3 was made to deposit so that it may become 50nm (500Å) in thickness with a vacuum deposition method, and the electronic transportation layer 7 was formed. And the electrode of the 4 square millimeter area which consists of lithium fluoride/aluminum was formed on the electronic transportation layer 7, it considered as cathode 3 (back plate), and the EL element was produced.

[0066]

Thus, when the electrical potential difference of 2.5 volts or more was impressed between the anode plates 2 of an organic EL device and cathode 3 which were produced, green luminescence based on luminescence of N and N'-dimethyl Quinacridone was obtained. The highest brightness is 85850 cd m⁻², 300 cd m⁻² at 11.0V.

Luminous efficiency at the time of luminescence 5.6 lm W⁻¹ and a quantum yield are 1.8%, and high brightness and efficient green luminescence were obtained.

[0067]

[EL element 2]

The EL element which has the structure shown in drawing 5 with the following procedures was produced. That is, the base by which the anode plate 2 is formed with the ITO glass electrode on the glass substrate 1 was prepared first. Next, on the anode plate 2, the doping object of said Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene) and polystyrene sulfonate was made to deposit so that it may become 50nm (500Å) in thickness with a spin coat method, and the hole-injection layer 5 was formed. It was made for a part of hole-injection layer 5 to contact the front face of a glass substrate 1 at this time. And on the hole-injection layer 5, compound A -1 was made to deposit so that it may become 50nm (500Å) in thickness with a spin coat method, and the luminous layer 4 (electron hole transportability luminous layer) was formed. Furthermore, it is said compound F on the electron hole transportability luminous layer 4. - TBB was made to deposit so that it may become 20nm (200Å) in thickness with a vacuum deposition method, and the electron hole blocking layer 8 was formed. Next, on the electron hole blocking layer 8, said compound Alq3 was made to deposit so that it may become 10nm (100Å) in

thickness with a vacuum deposition method, and the electronic transportation layer 7 (luminescent electronic transportation layer) was formed. And the electrode of the 4 square millimeter area which consists of lithium fluoride/aluminum was formed on the luminescent electronic transportation layer 7, it considered as cathode 3 (back plate), and the EL element was produced.

[0068]

Thus, when the electrical potential difference of 2.5 volts or more was impressed between the anode plates 2 of an organic EL device and cathode 3 which were produced, luminescence of a purple-blue color based on luminescence of compound A -1 was obtained. The highest brightness is 829 cd m⁻², 300 cd m⁻² at 11.0V. The quantum yield at the time of luminescence is 1.2%, and high brightness and efficient purple-blue color luminescence were obtained.

[0069]

[Heat-resistant evaluation]

Next, heat-resistant evaluation was performed about above-mentioned EL element 1. That is, above-mentioned EL element 1 was installed in the bottom of reduced pressure of 13Pa (0.1Torr), the constant current drive was carried out, and the brightness of a component was measured, changing temperature. This result is shown in drawing 6 . In addition, the relative value which made the brightness in a room temperature 100% shows luminescence brightness.

[0070]

EL element 1 was extremely excellent in thermal stability, and showed luminescence brightness even with a 170-degree C elevated temperature almost comparable as a room temperature as I understood from drawing 6 . Furthermore, even if it returned the component heated once to the room temperature and measured it again, brightness was not falling as compared with heating before. This shows having not deteriorated, even if it heated EL element 1 at 170 degrees C. Thus, it becomes possible by using the polyvinyl compound of this invention to produce the EL element driven to stability at least nearly 150 degrees C.

[0071]

As mentioned above, although this invention has been explained to a detail based on an example, unless it is not limited to the above-mentioned example and deviates from the range of this invention, all deformation and modification are possible for this invention.

[0072]

[Effect of the Invention]

The polyvinyl compound of this invention is excellent in thermal resistance, and fits the use to the charge of organic EL device material etc. as explained above. Since a mounted display etc. fits use in the environment which may serve as an elevated temperature and the EL element of this invention does not deteriorate at an elevated temperature, either, it can demonstrate the outstanding luminous efficiency and can expect the application to various applications, such as interior lighting and the laser light source, besides the object for a display. In addition, the polyvinyl compound of this invention can expect the application to all applications, such as an illuminant for solid state laser, and a photoresist, and the industrial value is great.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing an example of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing an example of others of the organic EL device of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing other examples in the pan of the organic EL device of this invention.

[Drawing 4] It is the sectional view showing other examples in the pan of the organic EL device of this invention.

[Drawing 5] It is the sectional view showing other examples in the pan of the organic EL device of this invention.

[Drawing 6] It is the graph which shows the temperature dependence of the luminescence brightness of the organic EL device of this invention.

[Description of Notations]

1 Glass Substrate

2 Anode Plate

3 Cathode

- 4 Luminous Layer
 - 5 Hole-Injection Layer
 - 6 Electron Hole Transportation Layer
 - 7 Electronic Transportation Layer
 - 8 Electron Hole Blocking Layer
 - 9 Lead Wire
 - 10 EL Element
-

[Translation done.]

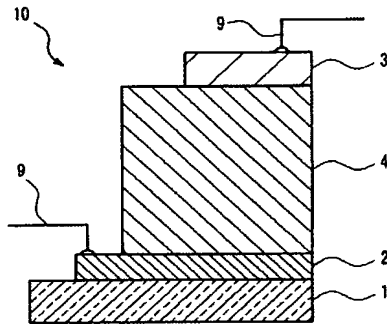
*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

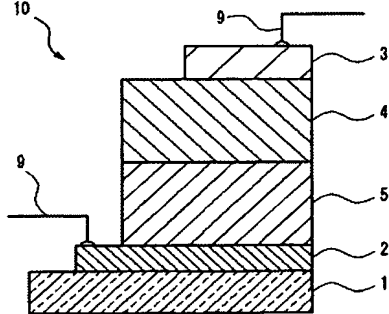
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

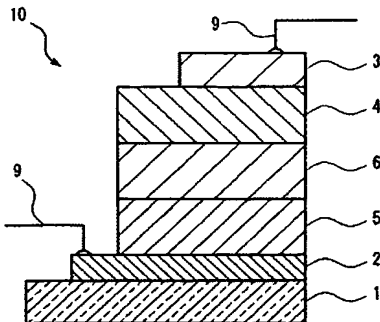
[Drawing 1]



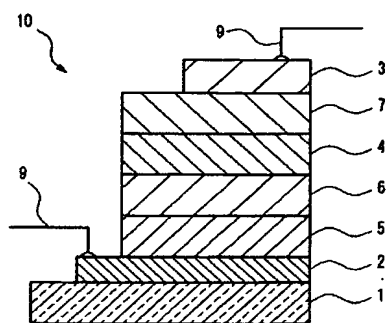
[Drawing 2]



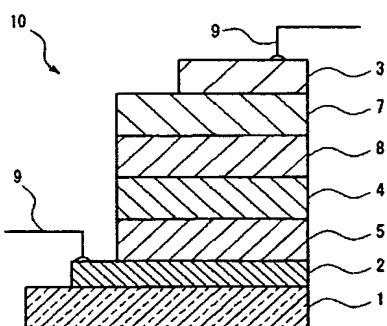
[Drawing 3]



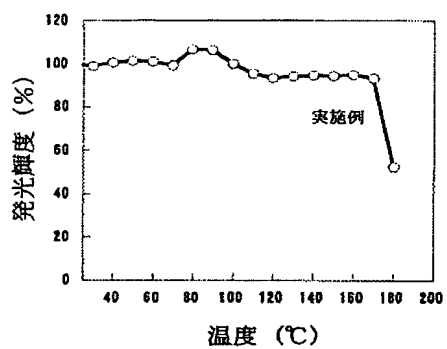
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-059743

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

C08F 12/28

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2002-220225

(71)Applicant : OSAKA INDUSTRIAL PROMOTION
ORGANIZATION

(22)Date of filing : 29.07.2002

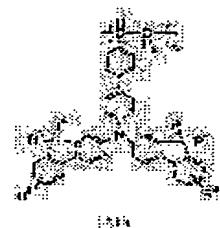
(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO
OKUMOTO KENJI
MUTAGUCHI DAISUKE

(54) POLYVINYL COMPOUND AND ORGANIC EL ELEMENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer compound excellent in heat resistance and suitable for use as, e.g. a material for an organic EL element.

SOLUTION: This polyvinyl compound is represented by general formula (1) [wherein R1 and R2 are each H, a halogen, an optionally halogen-substituted 1-6C linear or branched alkyl group, a 1-6C linear or branched alkoxy group, an amino group, a 1-6C linear or branched alkylamino group, a dialkylamino group (provided that the alkyl groups may be the same or different and are each a 1-6C linear or branched alkyl group), a 1-6C linear or branched alkanoyl group, a cyano group, or a nitro group; R3 to R6 are each H, a halogen, a 1-6C linear or branched alkyl group, or a 1-6C linear or branched alkoxy group; and n is a positive integer]. This EL element contains at least one of the polyvinyl compounds, has high heat resistance and can be stably driven even at about 150° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59743

(P2004-59743A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
C08F	12/28	C08F	12/28	3K007
C09K	11/06	C09K	11/06	4J100
H05B	33/14	C09K	11/06	680
H05B	33/22	C09K	11/06	690
		H05B	33/14	B
		H05B	33/22	D
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 27 頁)				
(21) 出願番号	特願2002-220225 (P2002-220225)	(71) 出願人	801000061	
(22) 出願日	平成14年7月29日 (2002.7.29)		財団法人大阪産業振興機構	
特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年3月1			大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイ	
1日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第81春		(74) 代理人	110000040	
季年会 講演予稿集1」に発表			特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ	
		(72) 発明者	城田 靖彦	
			大阪府豊中市大黒町3-5-7	
		(72) 発明者	奥本 健二	
			大阪府豊中市官山町4-1-32	
		(72) 発明者	牟田口 大介	
			兵庫県芦屋市翠ヶ丘町11-43-302	
		Fターム(参考)	3K007 AB02 AB03 AB14 DB03 FA01	
			4J100 AB07P BA31P BC44P BC48P CA01	
			DA55 DA56 JA43 JA45	

(54) 【発明の名称】 ポリビニル化合物およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】耐熱性に優れ、有機EL素子用材料等への使用に適した高分子化合物を提供する。

【解決手段】本発明者らは、下記一般式(1)で表される新規なポリビニル化合物を発明し、さらに、これらが高いガラス転移温度を有し有機EL素子用材料として適切であることを見出した。本発明のEL素子は、本発明のポリビニル化合物を少なくとも一種類含むことにより、高い耐熱性を有し、150℃近辺でも安定に駆動することができる。

【化1】

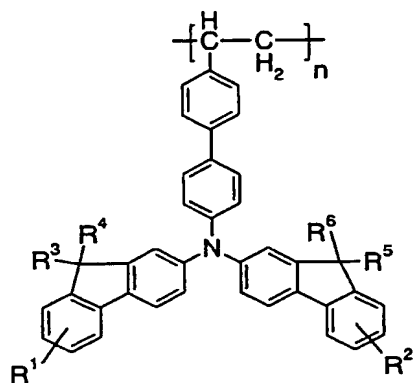
FP04-0111-000000- ID
04.8.31
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるポリビニル化合物。

【化 1】



(1)

ただし、式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基であり、

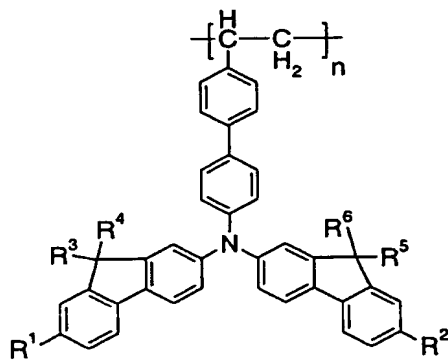
$R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

n は正の整数である。

【請求項 2】

下記一般式（２）で表される請求項 1 に記載のポリビニル化合物。

【化 2】



(2)

ただし、式中、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

n は正の整数である。

【請求項 3】

$R^1 \sim R^6$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 sec -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基である、

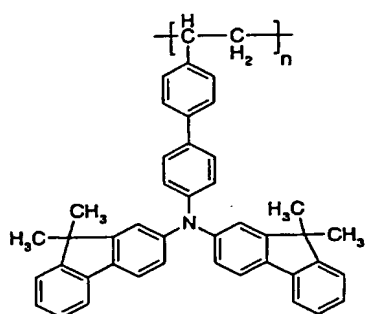
請求項 1 または 2 に記載のポリビニル化合物。

10

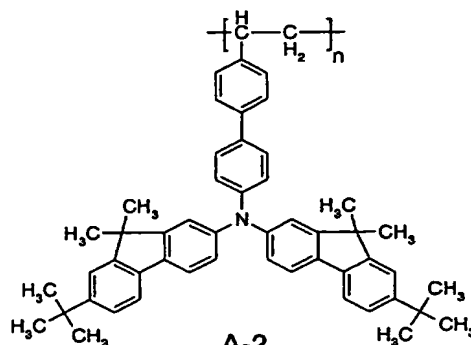
【請求項 4】

下記式 A-1 から A-4 のいずれかで表される請求項 1 に記載のポリビニル化合物。

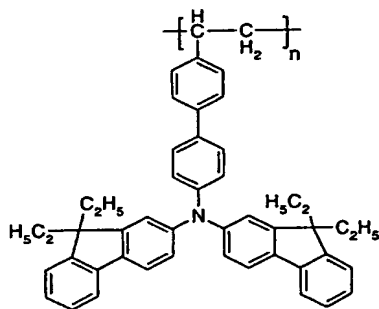
【化 3】



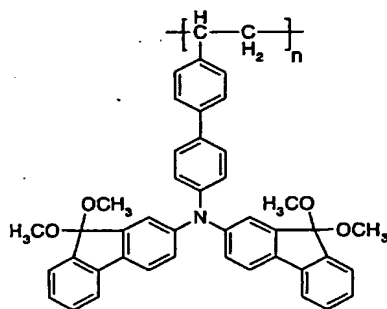
A-1



A-2



A-3



A-4

【請求項 5】

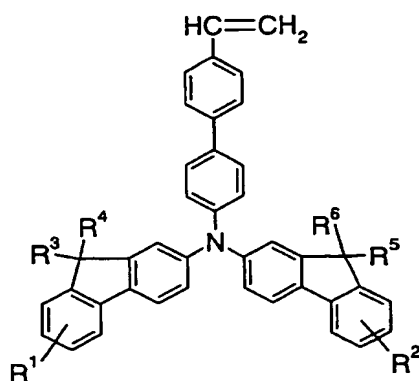
ガラス転移温度が 200℃ 以上である請求項 1 から 4 のいずれかに記載のポリビニル化合物。

40

【請求項 6】

下記一般式 (3) で表されるビニル化合物。

【化 4】



(3)

ただし、式中、

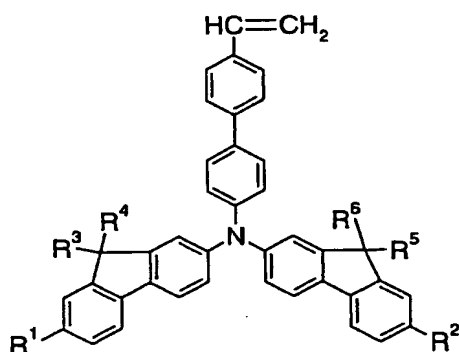
R^1 および R^2 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基であり、

$R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基である。

【請求項 7】

下記一般式（4）で表される請求項 6 に記載のビニル化合物。

【化 5】



(4)

ただし、式中、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基である。

【請求項 8】

$R^1 \sim R^6$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、

10

20

30

40

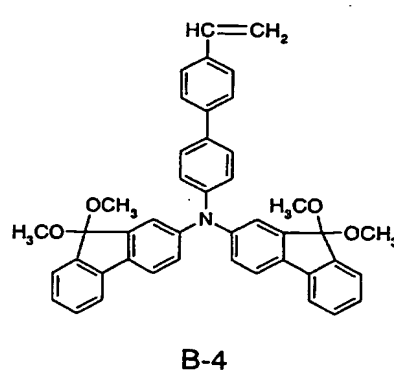
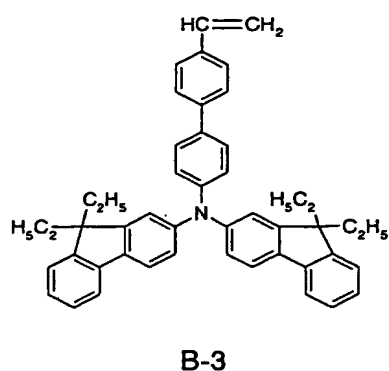
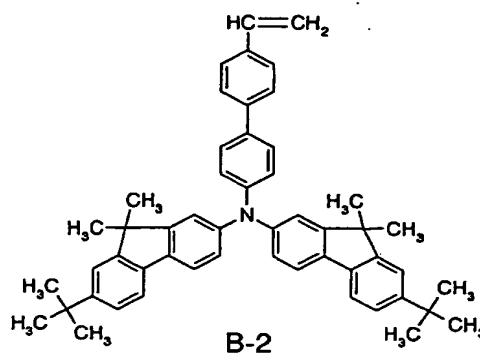
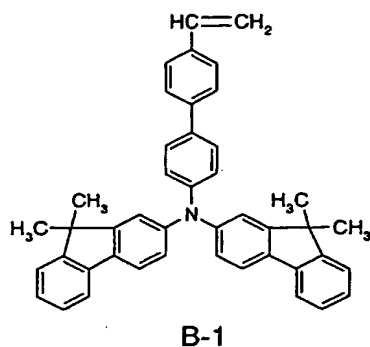
50

ル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基である、
請求項 6 または 7 に記載のビニル化合物。

【請求項 9】

下記式 B-1 から B-4 のいずれかで表される請求項 6 に記載のビニル化合物。

【化 6】



【請求項 10】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載のポリビニル化合物を少なくとも一種類含むエレクトロルミネッセンス (EL) 素子。

【請求項 11】

ポリビニル化合物が正孔輸送物質である請求項 10 に記載の EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビニル化合物およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「EL 素子」という場合がある) は、ディスプレイや屋内照明、レーザー光源など様々な用途への応用が期待されている素子である。EL 素子用材料としては無機物質と有機物質の両方が検討されているが、近年、特に、有機物質を用いる有機 EL 素子の開発が活発に行われている。有機物質は無機物質に比べて多様な化学修飾が可能であるため、適切な分子設計により、EL 素子が必要とする物性および機能を発現することができると考えられる。

【0003】

EL 素子は、駆動時に大量の熱が発生するため、高い耐熱性が必要である。特に、車載デ

10

20

30

40

50

ィスプレイ等、高温となる可能性がある環境においてＥＬ素子を用いる場合は、耐熱性が重要な要素となる。また、ＥＬ素子を屋内照明やレーザー光源に応用する場合は、さらに大量のジュール熱が発生することが予測されるため、より高い耐熱性が要求される。このように、ＥＬ素子の耐熱性の向上は工業的に重要である。

【０００４】

有機ＥＬ素子に用いる有機材料は、一般に、成形加工が容易であるという理由により、アモルファスガラス状態の有機薄膜として用いられる。したがって、高い耐熱性を有する有機ＥＬ素子を作製するためには、有機材料が高いガラス転移温度を有することが必要である。

【０００５】

有機ＥＬ素子用材料として、これまでにアモルファスガラスを形成するいくつかの高分子材料が報告されているが、それらのうち、ガラス転移温度が１５０℃を越えるものはほとんどなく、いまだ十分な耐熱性を有しているとは言えない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

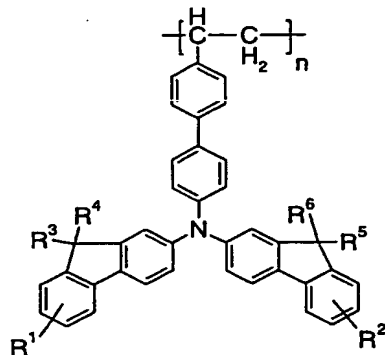
したがって、本発明の目的は、耐熱性に優れ、有機ＥＬ素子用材料等への使用に適した高分子化合物を提供することである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明の化合物は、下記一般式（１）で表されるポリビニル化合物である。

【化７】



(1)

ただし、式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基であり、

$R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数１～６の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

n は正の整数である。

【０００８】

また、本発明のＥＬ素子は、前記一般式（１）で表されるポリビニル化合物を少なくとも

一 種類含む E L 素子である。

【 0 0 0 9 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

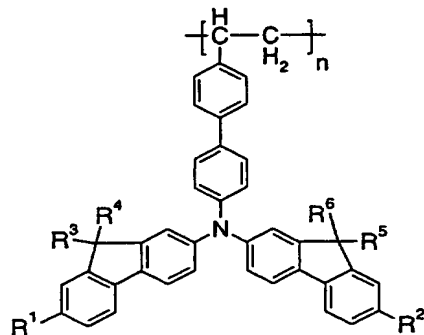
次に、本発明の実施形態について説明する。

【 0 0 1 0 】

(ポリビニル化合物)

本発明のポリビニル化合物は、下記一般式 (2) で表されることが好ましい。

【 化 8 】



(2)

ただし、式中、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

n は正の整数である。

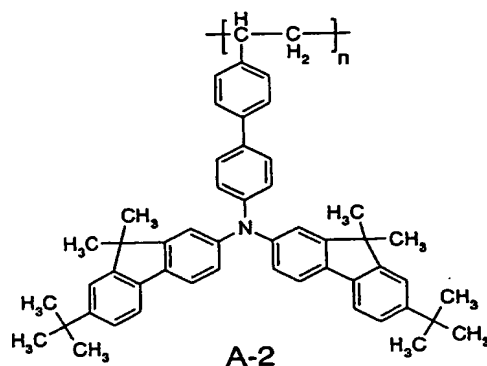
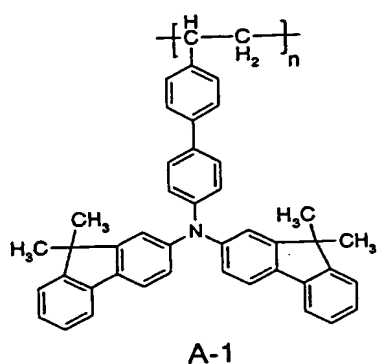
【 0 0 1 1 】

前記一般式 (1) および (2) において、 $R^1 \sim R^6$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 sec -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であることがより好ましい。

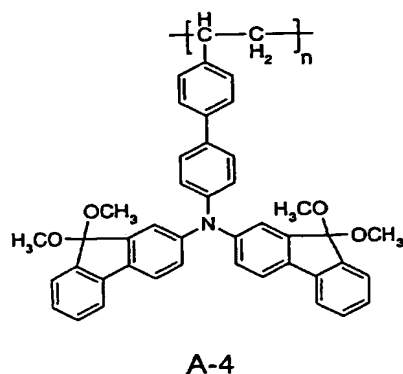
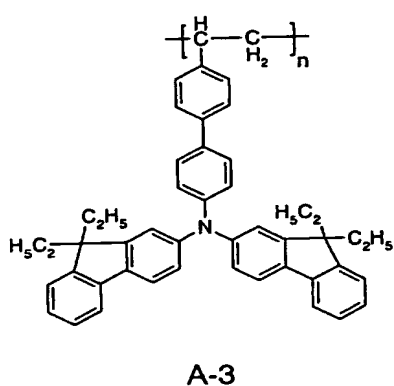
【 0 0 1 2 】

本発明のポリビニル化合物は、下記式 A-1 から A-4 のいずれかで表されることが特に好ましい。なお、本発明のポリビニル化合物の重合度 n は特に限定されないが、例えば、10 ～ 5000、好ましくは 20 ～ 2000、特に好ましくは 100 ～ 1000 である。

【 化 9 】



10



20

【0013】

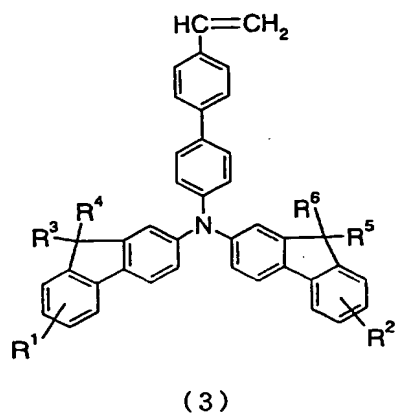
また、本発明のポリビニル化合物は、特に、EL素子に用いる場合には、ガラス転移温度が200℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度の上限は特に限定されないが、例えば、400℃以下である。

30

【0014】

本発明のポリビニル化合物の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記一般式(3)で表されるビニル化合物から合成することが好ましい。このビニル化合物は、本発明者らの発明に係る新規化合物である。

【化10】



40

ただし、式中、

50

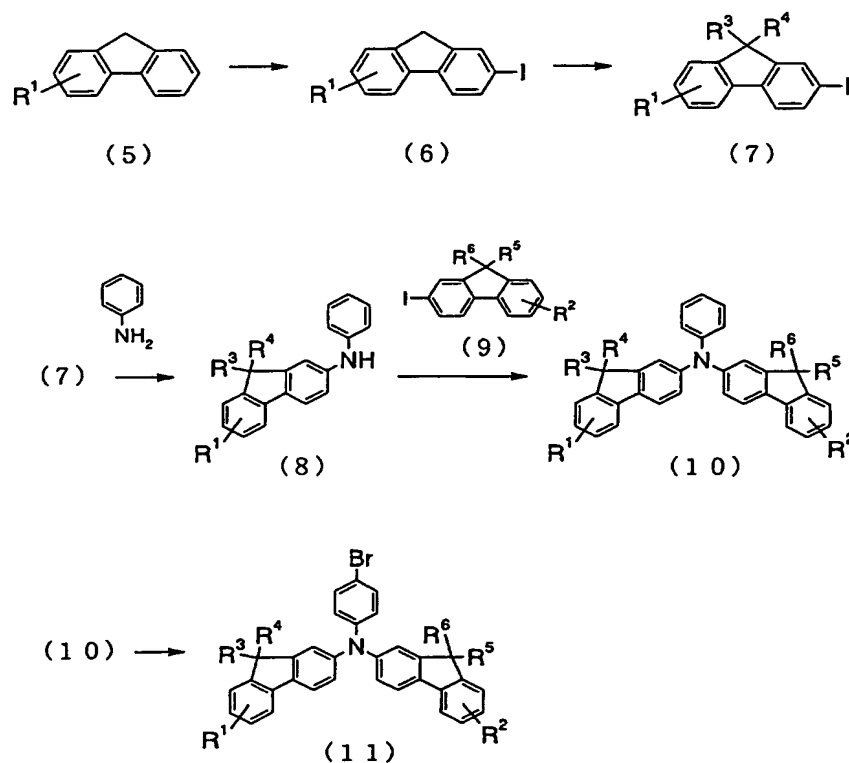
R^1 および R^2 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基であり、

$R^3 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1～6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基である。

【0015】

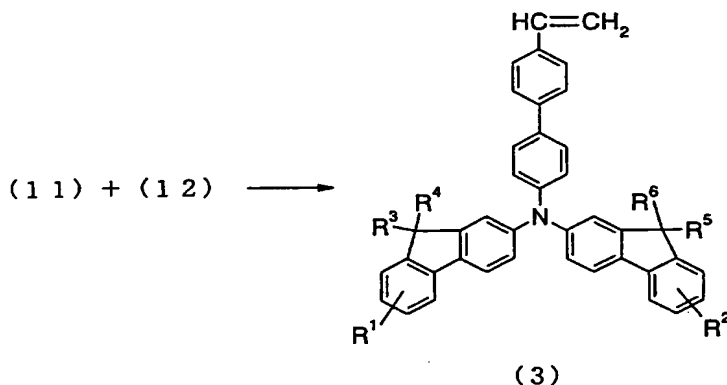
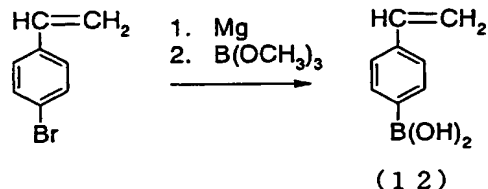
前記一般式（1）で表される本発明のポリビニル化合物は、例えば以下のようにして合成することができる。すなわち、まず、前記一般式（3）で表されるビニル化合物を下記スキーム 1 および 2 にしたがって合成する。

【化 1 1】



スキーム 1

【化 1 2】



スキーム2

【0016】

以下、上記スキーム1および2について説明する。まず、前記一般式(5)で表されるフルオレン誘導体を準備する。式中、 R^1 は前記式(1)で定義した通りである。次に、これをヨウ素化して、一般式(6)で表される2-ヨードフルオレン誘導体を得る。ヨウ素化の方法は特に限定されないが、例えばヨウ素、オルト過ヨウ素酸および硫酸の存在下、酢酸溶媒中で行うことができる。

【0017】

次に、2-ヨードフルオレン誘導体(6)の9位に置換基 R^3 および R^4 を順次導入して化合物(7)とする。 R^3 および R^4 は前記式(1)で定義した通りである。 R^3 および R^4 の導入方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、アルキル基の場合は、例えば、9位の水素をブチルリチウムにより脱離させてカルボアニオンを生成させ、次に、対応するヨウ化アルキルを加えて導入することができる。アルコキシ基の場合は、ベンジル位のアルコキシ化に通常用いられる方法、例えばハロゲン化の後アルコールシス反応させる方法等を使用することができる。また、 R^3 と R^4 が同種の置換基である場合は、一段階で導入することができる。

【0018】

そして、化合物(7)とアニリンとをカップリング反応させて、一般式(8)で表されるアミンを得る。このカップリング反応の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、式(7)の2-ヨードフルオレン誘導体およびアニリンと、炭酸カリウム、銅粉および18-クラウン-6等の触媒と、メシチレン等の溶媒とを混合し、窒素雰囲気下で加熱攪拌する。反応温度および反応時間は特に限定されないが、例えば170℃で10時間反応させる。そして、溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶して、式(8)のアミンを得る。

【0019】

さらに、もう一度同様の方法で、アミン(8)と2-ヨードフルオレン誘導体(9)とを

カップリング反応させて、N, N-ビス(2-フルオレニル)アニリン誘導体(10)を得る。化合物(9)において、 R^2 、 R^5 および R^6 は前記式(1)で定義した通りであり、化合物(7)と同様の方法により得ることができる。また、化合物(7)と(9)とが同一の化学式で表される場合は、アニリンとの一段階カップリング反応により化合物(10)を得ることができる。

【0020】

そして、化合物(10)をプロモ化してN, N-ビス(2-フルオレニル)-4-プロモアニリンを得る。プロモ化の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0021】

さらに、4-プロモスチレンをグリニャール化し、ホウ酸トリメチルを加えて、4-(ジヒドロキシボロ)スチレン(12)を得る。そして、化合物(11)と(12)とを、いわゆるスズキカップリング法によりカップリングさせて、目的のビニル化合物(3)を得る。

【0022】

そして、ビニル化合物(3)を重合させてポリビニル化合物(1)を得る。重合方法は特に限定されないが、例えば以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、ビニル化合物(3)のベンゼン溶液を準備し、これに2, 2'-アゾビスイソプロクロニトリル等のラジカル開始剤を加える。次に、これを脱気し、40~70℃で、10~50時間加熱振盪した後、テトラヒドロフラン/メタノールを用いる再沈殿法で精製し、一般式(1)で表されるポリビニル化合物を得る。

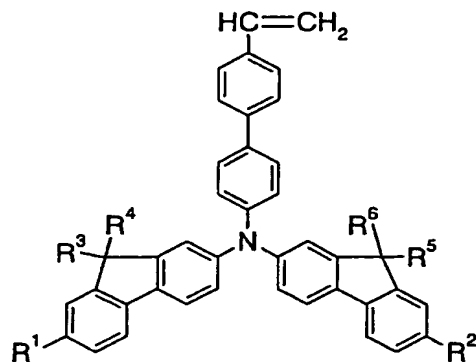
【0023】

以上のようにして本発明のビニル化合物およびポリビニル化合物を製造することができるが、この方法に限定されず、他の方法で製造することもできる。

【0024】

なお、本発明のビニル化合物は下記一般式(4)で表されることが好ましく、これを原料として前記一般式(2)で表されるポリビニル化合物を合成することができる。

【化13】



(4)

ただし、式中、

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルコキシ基である。

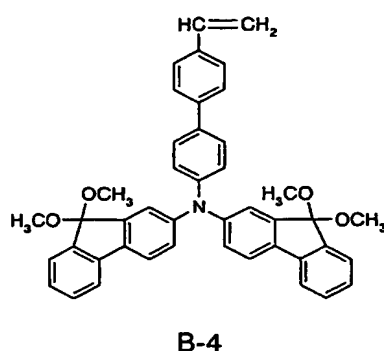
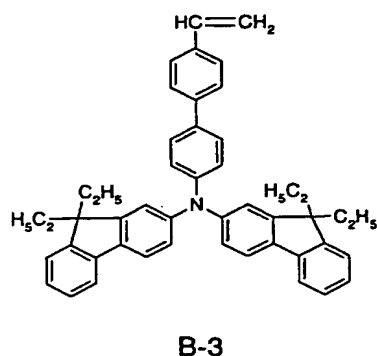
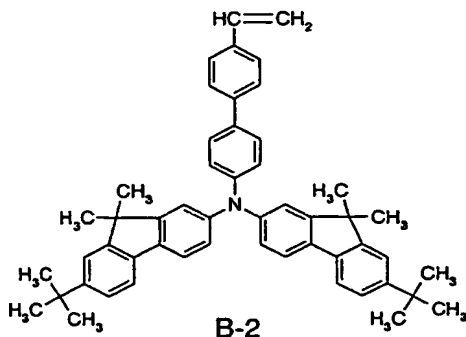
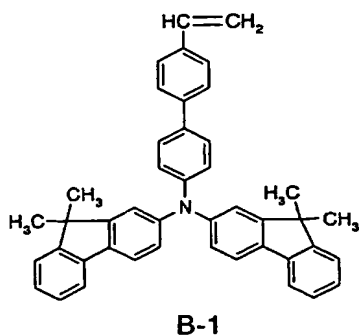
【0025】

前記一般式(3)および(4)において、 $R^1 \sim R^6$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であることがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明のビニル化合物は、下記式 B-1 から B-4 のいずれかで表されることが特に好ましく、これらを原料として前記式 A-1 から A-4 のいずれかで表されるポリビニル化合物を合成することができる。

【 化 1 4 】



10

20

30

【 0 0 2 7 】

(E L 素子)

次に、本発明のポリビニル化合物を用いた有機 E L 素子について説明する。

【 0 0 2 8 】

本発明の E L 素子の形態は特に限定されないが、例えば、図 1 ～ 図 5 の各図に示す形態が可能である。

【 0 0 2 9 】

図 1 に、本発明の E L 素子の一例を示す。図示の通り、この E L 素子 10 は、ガラス基板 1 の上に、陽極 2、発光層 4 および陰極 3 がこの順番で積層されている。陽極 2 および陰極 3 には、それぞれ導線 9 が接続されており、導線 9 の他端は電源（図示せず）に接続されている。

40

【 0 0 3 0 】

図 2 に、本発明の E L 素子のその他の一例を示す。図示の通り、E L 素子 10 は、ガラス基板 1 の上に、陽極 2、正孔注入層 5、発光層 4 および陰極 3 がこの順番で積層されている。それ以外は図 1 の E L 素子と同様である。

【 0 0 3 1 】

図 3 に、本発明の E L 素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、E L 素子 10 は、ガラス基板 1 の上に、陽極 2、正孔注入層 5、正孔輸送層 6、発光層 4 および陰極 3 がこの順番で積層されている。それ以外は図 1 の E L 素子と同様である。

【 0 0 3 2 】

50

図4に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、ガラス基板1の上に、陽極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、発光層4、電子輸送層7および陰極3がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0033】

図5に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、ガラス基板1の上に、陽極2、正孔注入層5、発光層4、正孔阻止層8、電子輸送層7および陰極3がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0034】

上記各EL素子において、陽極2は特に限定されないが、例えば、ITO電極等が好ましい。陰極3も特に限定されないが、例えば、マグネシウム-銀合金電極、アルミニウム電極、カルシウム電極、リチウム/アルミニウム積層電極、またはフッ化リチウム/アルミニウム積層電極等が好ましい。

10

【0035】

上記各EL素子は、陽極2および陰極3に挟まれた各層のうち、少なくとも一層が、本発明のポリビニル化合物を含む。前記各層は、本発明のポリビニル化合物のみで構成されていても良いが、それ以外の物質を適宜含んでいても良い。また、本発明のポリビニル化合物以外の物質のみで構成された層が存在しても良い。

【0036】

本発明のポリビニル化合物のEL素子における用途は特に限定されないが、正孔輸送能に優れるため、正孔輸送物質として使用することが好ましい。本発明のポリビニル化合物は、その他、発光特性にも優れる。本発明のEL素子は、前記ポリビニル化合物が正孔注入層、正孔輸送層および正孔輸送性発光層のうち少なくとも一つに含まれることが好ましく、正孔輸送層に含まれることが特に好ましい。

20

【0037】

前記各層に含まれる物質のうち、本発明のポリビニル化合物以外で好ましい物質としては、例えば、下記の物質がある。なお、以下に記載する学術文献は、すべて本発明者らの発明に係る文献である。

【0038】

電子輸送材料または電子輸送性発光材料として好ましいのは、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、略して「Alq3」と呼ぶことがある)や、

30

1, 3, 5-トリス(4-ターシャリーブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾリル)ベンゼン(以下、略して「TPOB」と呼ぶことがある) [J. Lumin., 72-74, 985 (1997).] や、

化合物1, 3, 5-トリス[5-(ジメシチルボリル)-2-チエニル]ベンゼン(以下、略して「TMB-TB」と呼ぶことがある) [Chem. Lett., 2001, 614.] や、

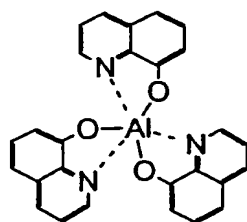
5, 5'-ビス(ジメシチルボリル)-2, 2'-ビチオフェン(以下、略して「BMB-2T」と呼ぶことがある) および5, 5''-ビス(ジメシチルボリル)-2, 2':5', 2''-ターチオフェン(以下、略して「BMB-3T」と呼ぶことがある) [J. Am. Chem. Soc., 120, 9714 (1999).] 等である。

40

以下に上記各化合物の構造式を示す。

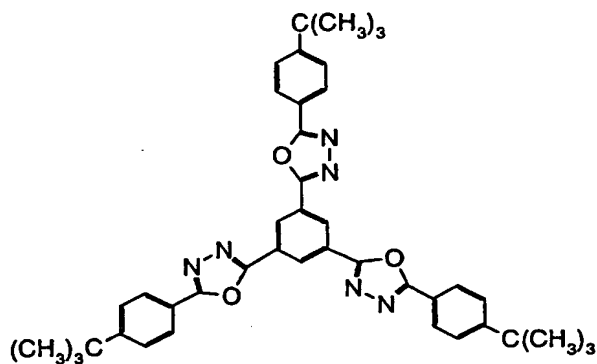
【0039】

【化15】

**Alq3**

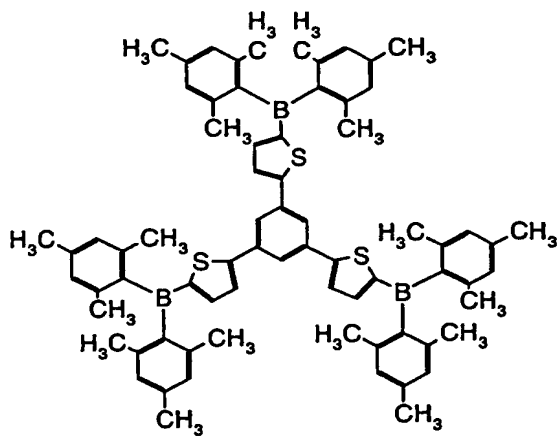
10

【化 1 6】

**TPOB**

20

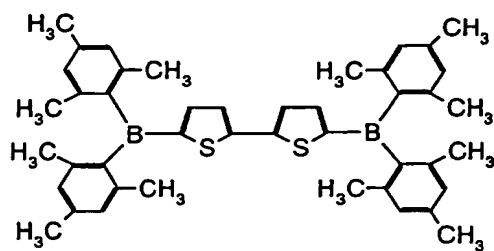
【化 1 7】

**TMB-TB**

30

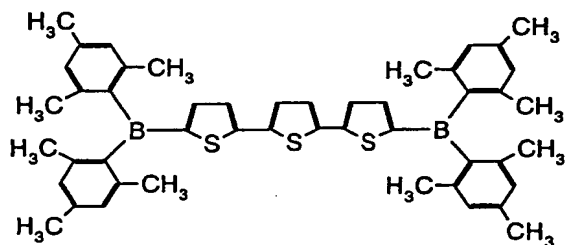
40

【化 1 8】

**BMB-2T**

10

【化 19】

**BMB-3T**

20

30

【0040】

正孔注入材料としては、例えばトリアリールアミン誘導体が好ましく、より好ましくは、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「m-MTDATA」と呼ぶことがある) [Chem. Lett., 1989, 1145.] や、

4, 4', 4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「1-TNATA」と呼ぶことがある) および 4, 4', 4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「2-TNATA」と呼ぶことがある) [J. Lumin., 72-74, 985 (1997).] や、

4, 4', 4''-トリス[ビフェニル-2-イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「o-PTDATA」と呼ぶことがある)、4, 4', 4''-トリス[ビフェニル-3-イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「m-PTDATA」と呼ぶことがある) および 4, 4', 4''-トリス[ビフェニル-4-イル(3-メチルフェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「p-PTDATA」と呼ぶことがある) [Synth. Met., 111, 387 (2000)] や、

4, 4', 4''-トリス[9, 9-ジメチル-2-フルオレニル(フェニル)アミノ]ト

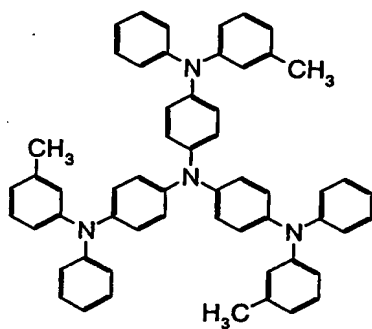
40

50

リフェニルアミン（以下、略して「TFATA」と呼ぶことがある）[Chem. Lett., 2000, 1834.] 等である。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

【0041】

【化20】

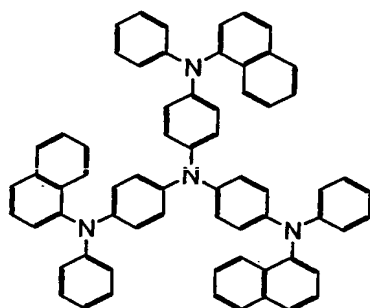


10

m-MTDATA

【化21】

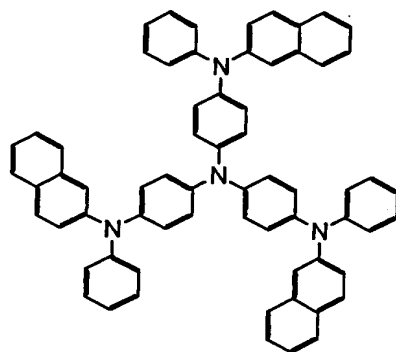
20



30

1-TNATA

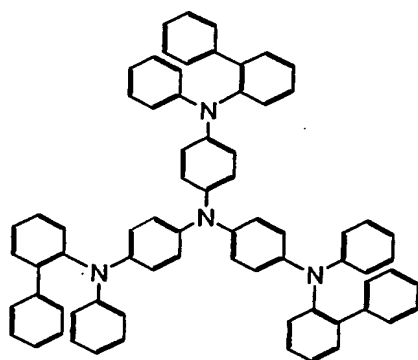
【化22】



10

2-TNATA

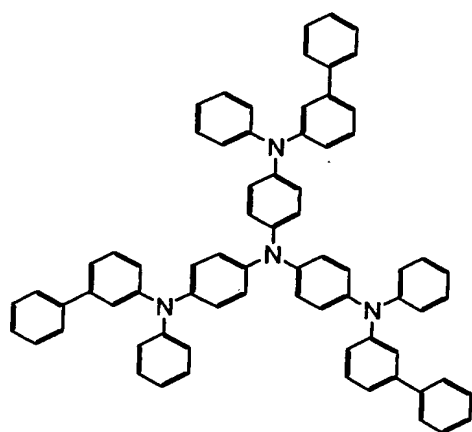
【化 2 3】



20

o-PTDATA

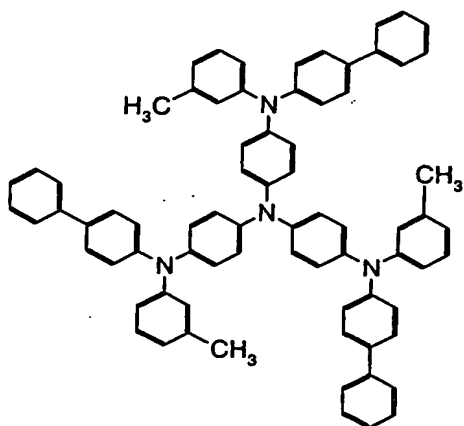
【化 2 4】



40

m-PTDATA

【化 2 5】

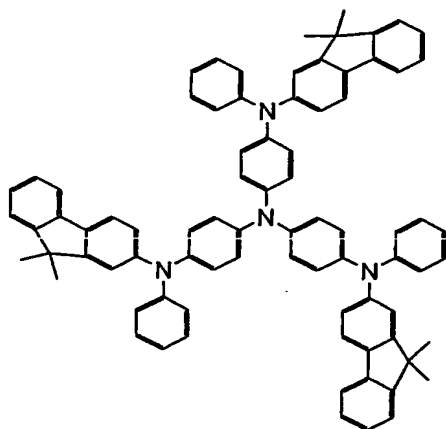


10

p-PMTDATA

【化 2 6】

20



30

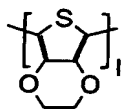
TFATA

【 0 0 4 2】

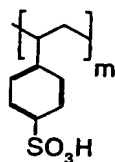
また、上記以外に、下記一般式(13)で表される化合物ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を下記一般式(14)で表される化合物ポリスチレンスルホネートで化学的にドーピングしたのも、正孔注入材料として好ましく用いることができる。このドーピング物は、水/メタノール溶液としてバイエル社より市販されている(商品番号:P
A I 4083)。

40

【化 2 7】



(13)



(14)

10

(l, mは正の整数である。)

【0043】

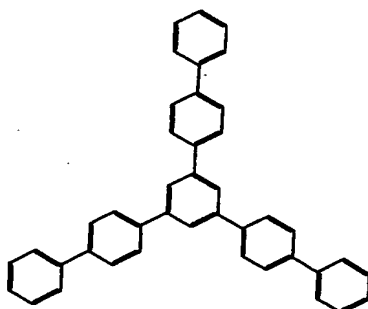
ホールブロッキング材料（正孔阻止材料）としては、例えばトリフェニルベンゼン誘導体が好ましく、より好ましくは1, 3, 5-トリス（4-ビフェニリル）ベンゼン（以下、略してTBBと呼ぶことがある）、1, 3, 5-トリス（4-フルオロビフェニル-4'-イル）ベンゼン（以下、略してF-TBBと呼ぶことがある）、1, 3, 5-トリス（9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル）ベンゼン（以下、略してTFBと呼ぶことがある）および1, 3, 5-トリス〔4-（9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル）フェニル〕ベンゼン（以下、略してTFPBと呼ぶことがある）[Yasuhiko Shirota, Motoi Kinoshita, Kenji Okumoto, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 4464 (2002) pp. 203-210, 2002.] 等である（なお、F-TBBについては、Kenji Okumoto and Yasuhiko Shirota, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) pp. 1231-1233. にも記載されている。）。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

20

30

【0044】

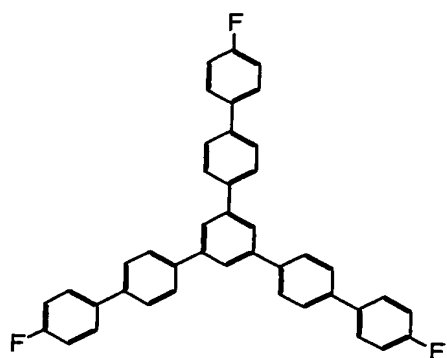
【化28】



TBB

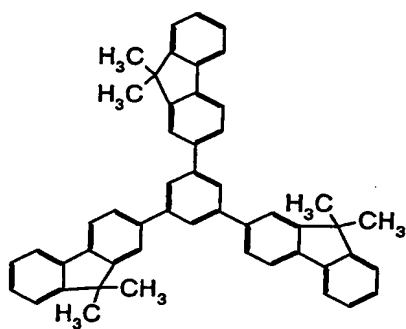
40

【化29】

**F-TBB**

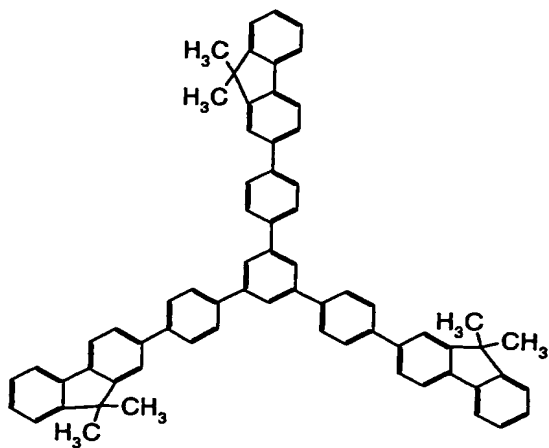
10

【化 3 0】

**TFB**

20

【化 3 1】

**TFPB**

30

40

【 0 0 4 5】

また、本発明のEL素子は、発光性ドーパント色素を含んでいても良く、本発明のポリビニル化合物は、前記発光性ドーパント色素のホスト層として用いることもできる。前記発光性ドーパント色素は特に限定されないが、例えば、ジメチルキナクリドン、ジエチルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、クマリンー6等が好ましい。

50

【0046】

前記各図のEL素子の製造方法は特に限定されず、ガラス基板1の上に、各構成要素を、公知の方法により順番に積層させて製造することができる。積層方法は特に限定されないが、発光層4、正孔注入層5、正孔輸送層6、電子輸送層7および正孔阻止層8に対しては、例えば、真空蒸着法、スピンキャスト法によるコーティング（スピンコート法）、ソルベントキャスト法、または熔融状態を冷却する方法等が好ましい。本発明のポリビニル化合物は、特に、スピンコート法およびソルベントキャスト法により、均一、透明なアモルファスガラスを容易に形成することが可能である。陽極2および陰極3の積層方法も特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0047】

前記各図のEL素子の使用方法も特に限定されず、ディスプレイ用等、公知の用途に使用することができる。また、それ以外にも、前記の通り、本発明のEL素子は優れた耐熱性を有しているから、様々な用途への応用が期待できる。

【0048】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0049】

(測定法)

核磁気共鳴(NMR)スペクトルは、商品名Inova-750(Varian社、 ^1H 測定時750MHz)を用いて測定した。ケミカルシフトは百万分率(ppm)で表している。内部標準0ppmには、テトラメチルシラン(TMS)を用いた。結合定数(J)は、ヘルツで示しており、略号s、d、t、q、mおよびbrは、それぞれ、一重線(singlet)、二重線(doublet)、三重線(triplet)、四重線(quartet)、多重線(multiplet)および広幅線(broad)を表す。質量分析(MS)は、商品名RP(Voyager社)を用い、MALDI-TOF/MS法により行った。高分子化合物の分子量は、GPC(商品名M600マルチソルベント送液システム(ウォーターズ社)を用い、3本のカラム(商品名UltraStyragel 1100Å(ウォーターズ社、粒子径7μm、カラムサイズ7.8×300mm)、商品名UltraStyragel 500Å(ウォーターズ社、粒子径7μm、カラムサイズ7.8×300mm)、および商品名UltraStyragel 103Å(ウォーターズ社、粒子径7μm、カラムサイズ7.8×300mm))を直列に繋いで測定した。元素分析は、商品名MT-5(柳本製作所)を用いて行った。カラムクロマトグラフィー分離には、シリカゲル(商品名ワコーゲルC-300、和光純薬工業株式会社)またはアルミナ(商品名Aluminium oxide 90 active basic(0.063-0.200)、Merck社)を用いた。全ての化学物質は、試薬級であり、東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社、関東化学株式会社およびAldrich社から購入した。なお、以下のデータにおいて、融点は全て未補正值である。

【0050】

(合成)

以下に示す方法により、前記式A-1で表されるポリビニル化合物を合成した。

【0051】

(a) 2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレンの合成

フルオレン 234 g (1.4 mol)、ヨウ素 172 g (0.67 mol)、オルト過ヨウ素酸 51 g (0.24 mol)、硫酸 18 ml を酢酸 700 mlに溶解し、不活性ガス(窒素ガス)雰囲気中、温度80℃で4時間攪拌した。反応終了後、溶媒をデカンテーションにより取り除いた。その後トルエンにより反応生成物を抽出し、5%亜硫酸水素ナトリウムで洗浄した。これをカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン 充填剤:Basicアルミナ)およびトルエンからの再結晶により精製し、2-ヨードフルオレンを得た。質量分析により、M/

10

20

30

40

50

$e = 292$ ($M+$)を確認した。

【0052】

次に、2-ヨードフルオレン 280 g (0.95 mol) をテトラヒドロフラン 800 ml に溶解させ、カリウム *tert*-ブトキシド 112 g (1.0 mol) を加え、温度 0℃ で 20 分間攪拌した。その後、ヨウ化メチル 142 g (1.0 mol) を加えさらに 20 分間攪拌した。続けてもう一度カリウム *tert*-ブトキシド 112 g (1.0 mol) を加え 20 分間攪拌し、ヨウ化メチル 142 g (1.0 mol) を加え 20 分間攪拌した。反応後、テトラヒドロフランを減圧留去した後、トルエンで抽出した。生成物を減圧蒸留し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) により精製し、2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレンを 174.9 g 得た (フルオレンからの収率 39 %)。質量分析により、 $M/e = 320$ ($M+$)を確認した。

10

【0053】

(b) N, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) -4-プロモアニリンの合成

前記ステップ (a) で得られた 2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン 50 g (160 mmol)、アニリン 6.0 g (65 mmol)、炭酸カリウム 50 g (360 mmol)、銅 10 g (160 mmol)、18-クラウン-6 2 g (7.57 mmol) をメシチレン中、不活性ガス (窒素ガス) 雰囲気中、温度 170℃ で 10 時間攪拌した。反応終了後、トルエンで抽出、水洗し乾燥後、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン: ヘキサン = 1 : 4)、およびヘキサンからの再沈殿により精製し、N, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) アニリンを得た。この化合物の物性値を以下に示す。

20

【0054】

MS: $m/e = 477$ ($M+$) 融点 203 °C 元素分析. 計算値: C, 90.53; H, 6.54; N 2.93. 実測値: C, 90.38; H, 6.55; N 2.93. 1H NMR (750 MHz, THF-*d*₈) δ (ppm) 7.74 (2H, d), 7.72 (2H, d), 7.49 (2H, d), 7.35-7.30 (6H, m), 7.27 (2H, t), 7.17 (2H, d), 7.07 (1H, t), 7.04 (2H, d), 1.41 (12H, s).

30

【0055】

さらに、得られた N, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) アニリンをクロロホルム (50 ml) に溶かし、攪拌しながら N-プロモコハク酸イミドを 1.12 g (6.29 mmol) 加え、温度 25℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、水で洗浄し、溶媒を留去した。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) およびトルエン・ヘキサン混合溶媒からの再結晶により精製し、N, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) -4-プロモアニリンを 3.2 g 得た (2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレンからの収率 28 %)。

40

【0056】

(c) 4- (ジヒドロキシボロ) スチレンの合成

4-プロモスチレン 1.2 g (6.6 mmol) とマグネシウム 150 mg (6.0 mmol) とをテトラヒドロフラン中、不活性ガス (窒素ガス) 雰囲気中、温度 25℃ で 1 時間攪拌し、グリニャール試薬を合成した。次に、このグリニャール試薬の溶液に、テトラヒドロフラン中、窒素雰囲気下、-78℃ でホウ酸トリメチル 0.62 g (6.0 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。その後水を加え 1 時間攪拌することにより、4- (ジヒドロキシボロ) スチレンを得た。

【0057】

(d) 4- [ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) アミノ] -4'-ビニル

50

ビフェニル (VFAB、式 (B-1)) の合成

前記ステップ (b) で得られたN, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) -4-ブロモアニリン 1.1 g (1.97 mmol) と前記ステップ (c) で得られた4- (ジヒドロキシボロ) スチレンをテトラヒドロフランに溶解させ、パラジウムテトラキス (トリフェニルホスフィン) 0.064 g (0.04 mmol) および炭酸カリウム 0.4 g (2.96 mmol) 存在下、温度 70℃ で 20 時間攪拌した。この反応溶液をエーテルで抽出し、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 トルエン:ヘキサン = 1:3)、ヘキサンからの再結晶により精製し、ビニルモノマー VFAB を 0.42 g 得た (N, N-ビス (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) -4-ブロモアニリンからの収率 37 %)。この化合物の物性値を以下に示す。

【0058】

MS : m/z = 579 (M⁺) ¹H NMR (750 MHz, THF-d₈, ppm) δ 7.67 - 7.64 (4H, m), 7.62 - 7.56 (4H, m), 7.47 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.27 - 7.25 (2H, m), 7.22 - 7.20 (4H, m), 7.08 (2H, dd), 6.74 (1H, dd), 5.78 (1H, d), 5.20 (1H, d), 1.40 (12H, s)

【0059】

(e) A-1 の合成

まず、前記ステップで合成したビニルモノマー VFAB (0.4 mol dm⁻³) およびラジカル開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (0.01 mol dm⁻³) をベンゼンに溶かした。次に、この溶液を脱気し、65℃で、35時間加熱振盪した後、テトラヒドロフラン/メタノールを用いる再沈殿法で精製し、目的とするポリビニル化合物 (式 (A-1)) を得た。この化合物の物性値を以下に示す。

【0060】

数平均分子量 Mn = 42000、重量平均分子量 Mw = 163000、Mw / Mn = 3.9 (ポリスチレン標準); ¹H NMR (750 MHz, THF-d₈, ppm) δ 7.35 - 6.90 (aromatic, 22H, m), 2.45 (2H, m), 2.30 (1H, m), 1.18 (12H, s)

【0061】

さらに、この化合物のガラス転移温度 (T_g)、および Ag / Ag⁺ 参照電極に対する酸化電位 (E_{ox}) を測定した。表 1 にその結果を示す。ガラス転移温度は示差走査熱量測定により測定し、酸化電位はサイクリックボルタンメトリーにより決定した。

【0062】

[表 1]

化合物	T _g (°C)	E _{ox} (V vs Ag / Ag ⁺)
A-1	204	0.51

【0063】

表 1 から分かる通り、化合物 A-1 は、200℃を越える高いガラス転移温度を示し、耐熱性の大きい有機 EL 素子への使用に適している。また、化合物 A-1 は低い酸化電位を示し、有機 EL 素子の正孔輸送層として適切であることが分かる。

【0064】

(EL 素子)

次に、上記化合物 A-1 を用いて、EL 素子を作製し、その性能を評価した。

【0065】

(EL 素子 1)

以下の手順により、図 4 に示す構造を有する EL 素子を作製した。すなわち、まず、ガラ

10

20

30

40

50

ス基板 1 の上に ITO ガラス電極により陽極 2 が形成されている基盤を準備した。次に、陽極 2 の上に、前記ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) とポリスチレンスルホネートとのドーピング物をスピンコート法により厚さ 50 nm (500 オングストローム) となるように堆積させ、正孔注入層 5 を形成した。このとき、正孔注入層 5 の一部がガラス基板 1 の表面に接触するようにした。そして、正孔注入層 5 の上に、化合物 A-1 をスピンコート法により厚さ 50 nm (500 オングストローム) となるように堆積させ、正孔輸送層 6 を形成した。さらに、正孔輸送層 6 の上に、N, N'-ジメチルキナクリドン (8-wt% ドープしたトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (Alq3) を、真空蒸着法により厚さ 20 nm (200 オングストローム) となるように堆積させ、発光層 4 を形成した。次に、発光層 4 の上に、Alq3 を真空蒸着法により厚さ 50 nm (500 オングストローム) となるように堆積させ、電子輸送層 7 を形成した。そして、電子輸送層 7 の上に、フッ化リチウム/アルミニウムよりなる面積 4 平方ミリメートルの電極を形成して陰極 3 (背面電極) とし、EL 素子を作製した。

10

【0066】

このようにして作製した有機 EL 素子の陽極 2 と陰極 3 との間に 2.5 ボルト以上の電圧を印加すると、N, N'-ジメチルキナクリドンの発光に基づく緑色の発光が得られた。最高輝度は 11.0 V で 85850 cd/m²、300 cd/m² 発光時における発光効率は 5.6 lm/W⁻¹、量子収率は 1.8% であり、高輝度・高効率の緑色発光が得られた。

【0067】

20

〔EL 素子 2〕

以下の手順により、図 5 に示す構造を有する EL 素子を作製した。すなわち、まず、ガラス基板 1 の上に ITO ガラス電極により陽極 2 が形成されている基盤を準備した。次に、陽極 2 の上に、前記ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) とポリスチレンスルホネートとのドーピング物をスピンコート法により厚さ 50 nm (500 オングストローム) となるように堆積させ、正孔注入層 5 を形成した。このとき、正孔注入層 5 の一部がガラス基板 1 の表面に接触するようにした。そして、正孔注入層 5 の上に、化合物 A-1 をスピンコート法により厚さ 50 nm (500 オングストローム) となるように堆積させ、発光層 4 (正孔輸送性発光層) を形成した。さらに、正孔輸送性発光層 4 の上に、前記化合物 F-TBB を真空蒸着法により厚さ 20 nm (200 オングストローム) となるように堆積させ、正孔阻止層 8 を形成した。次に、正孔阻止層 8 の上に、前記化合物 Alq3 を真空蒸着法により厚さ 10 nm (100 オングストローム) となるように堆積させ、電子輸送層 7 (発光性電子輸送層) を形成した。そして、発光性電子輸送層 7 の上に、フッ化リチウム/アルミニウムよりなる面積 4 平方ミリメートルの電極を形成して陰極 3 (背面電極) とし、EL 素子を作製した。

30

【0068】

このようにして作製した有機 EL 素子の陽極 2 と陰極 3 との間に 2.5 ボルト以上の電圧を印加すると、化合物 A-1 の発光に基づく青紫色の発光が得られた。最高輝度は 11.0 V で 829 cd/m²、300 cd/m² 発光時における量子収率は 1.2% であり、高輝度・高効率の青紫色発光が得られた。

40

【0069】

〔耐熱性の評価〕

次に、上記 EL 素子 1 について、耐熱性の評価を行った。すなわち、上記 EL 素子 1 を、13 Pa (0.1 Torr) の減圧下に設置して定電流駆動し、温度を変化させながら素子の輝度を測定した。図 6 にこの結果を示す。なお、発光輝度は、室温での輝度を 100% とした相対値で示している。

【0070】

図 6 から分かる通り、EL 素子 1 は極めて熱安定性に優れ、170℃ の高温でも室温とほぼ同程度の発光輝度を示した。さらに、一度加熱した素子を室温に戻して再び測定しても、加熱前と比較して輝度は低下していなかった。このことから、EL 素子 1 は、170℃

50

に加熱しても劣化しなかったことが分かる。このように、本発明のポリビニル化合物を用いることにより、150℃近辺でも安定に駆動するEL素子を作製することが可能となる。

【0071】

以上、実施例に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0072】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明のポリビニル化合物は、耐熱性に優れ、有機EL素子用材料等への使用に適している。本発明のEL素子は、車載ディスプレイ等、高温となる可能性がある環境での使用に適し、高温でも劣化しないため、優れた発光効率を発揮することができ、かつ、ディスプレイ用以外にも、屋内照明やレーザー光源等、様々な用途への応用が期待できる。その他、本発明のポリビニル化合物は、固体レーザー用発光体、フォトレジスト等、あらゆる用途への応用が期待でき、その工業的価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子のその他の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図5】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の発光輝度の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

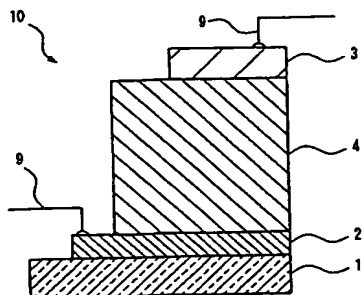
- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 発光層
- 5 正孔注入層
- 6 正孔輸送層
- 7 電子輸送層
- 8 正孔阻止層
- 9 導線
- 10 EL素子

10

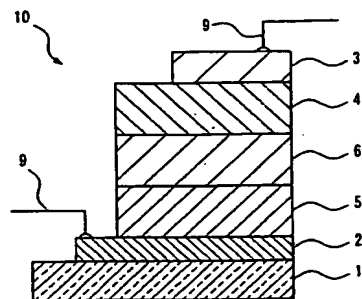
20

30

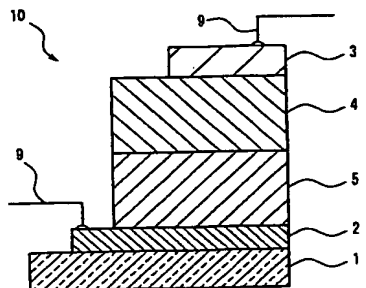
【図 1】



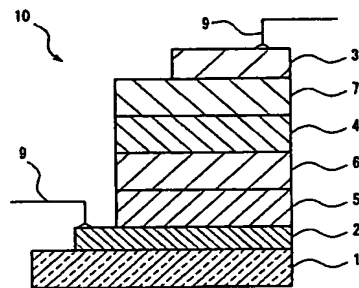
【図 3】



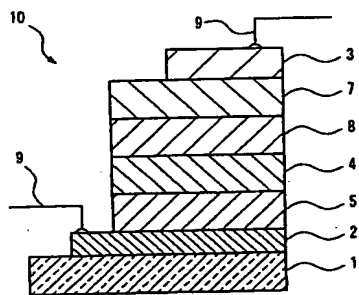
【図 2】



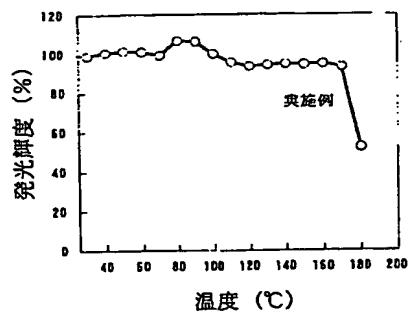
【図 4】



【図 5】

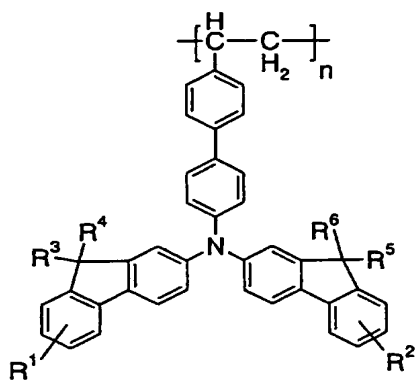


【図 6】



フロントページの続き

【要約の続き】



(1)

【選択図】 なし